This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

UC-NRLF
B 4 500 278

Digitized by Google

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Class

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES

SUR LA CONSTITUTION

DES

MORTIERS HYDRAULIQUES

PAR

M. H. LE CHATELIER

INGÉNIEUR EN CHEF DES MINES

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

PARIS

Vve Ch. DUNOD, ÉDITEUR

49, Quai des Grands-Augustins, 49

1904

Digitized by Google

TA434
L39

GENERAL

Digitized by Google

PRÉFACE DE LA SECONDE ÉDITION

Ma thèse de doctorat ès sciences, ayant pour objet l'*étude expérimentale de la constitution des mortiers hydrauliques*, a été depuis quinze ans le point de départ de nombreux travaux. Les uns ont confirmé mes résultats premiers notamment en ce qui concerne le rôle des solutions sursaturées, la constitution du silicate de chaux, élément actif des ciments et son mode de dédoublement au contact de l'eau. Ils les ont complétés sur d'autres points, tout particulièrement les travaux de M. Candlot, auquel est due la découverte de deux composés extrêmement importants, le chloro et le sulfo-aluminate de chaux... Enfin ils les ont rectifiés sur certains points de détail, telle la formule de l'aluminate de chaux hydraté.

En donnant cette seconde édition, il a semblé utile de la compléter par un résumé des recherches les plus importantes parues depuis 1887. Plutôt que de refondre complètement mon premier travail pour le mettre à niveau, j'ai préféré lui conserver sa forme première et ajouter à la suite une série de chapitres indépendants en y renvoyant par des notes mises au bas des pages du mémoire original.

Tout en conservant à ces études leur caractère purement scientifique, il a paru cependant opportun d'en signaler en passant les applications. Cette fusion de la théorie et de la

Digitized by Google

pratique doit aujourd'hui être la préoccupation dominante de tous ceux qui s'intéressent tant au progrès de la science pure que de l'industrie. L'isolement mutuel de ces deux branches des connaissances humaines, très accentué pendant la seconde moitié du siècle écoulé, a eu une influence néfaste; l'on ne saurait trop énergiquement lutter contre une tendance qui n'a pas encore perdu tous ses défenseurs tant dans les corps enseignants que parmi les ingénieurs. Faute d'une semblable collaboration, la science, privée de tout contrôle effectif, se perd en vaines imaginations, et l'industrie, privée d'une direction précise, s'immobilise dans des tâtonnements empiriques sans issue.

H. LE CHATELIER.

Villers-sur-Mer, 15 août 1903.

Digitized by Google

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES

SUR LA

CONSTITUTION DES MORTIERS HYDRAULIQUES

INTRODUCTION

L'objet principal de ce travail est l'étude des réactions chimiques qui se produisent dans les chaux et ciments hydrauliques soit pendant leur cuisson, soit pendant leur durcissement. Ayant rencontré dans ces recherches des difficultés dont je ne soupçonnais pas tout d'abord l'existence, je me suis décidé à reprendre au préalable l'étude de corps analogues plus simples : celle du *plâtre*, puis celle des *silicates de baryte*, espérant qu'une connaissance exacte des phénomènes dont ces composés sont le siège pourrait jeter quelque jour sur la théorie des ciments calcaires.

Ce travail comprendra donc ces trois parties :

Ire Partie : *Plâtre ;*

IIe Partie : *Silicates de baryte ;*

IIIe Partie : *Ciment et Chaux hydrauliques.*

Digitized by Google

Digitized by Google

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

PREMIÈRE PARTIE

PLATRE

Historique. — L'étude scientifique des phénomènes qui accompagnent la cuisson et le durcissement du plâtre est due à Lavoisier. Le détail de ses expériences est consigné dans un mémoire extrêmement remarquable pour l'époque à laquelle il a paru. La chimie n'existait pas encore ; ses lois les plus importantes, celle des proportions définies, entre autres, n'étaient même pas soupçonnées. Mais le jeune savant, âgé alors de vingt et un ans seulement, était déjà en possession de la méthode expérimentale qu'il devait appliquer à toutes ses recherches et à laquelle il doit à juste titre d'être considéré comme le fondateur de la chimie moderne. Il a résumé ses expériences dans le passage suivant d'une courte note insérée aux *Comptes rendus de l'Académie des sciences*[1] :

« Si, après avoir enlevé par le feu au gypse son eau d'hydratation, on la lui rend (ce qu'on appelle communément gâcher le plâtre), il la reprend avec avidité, il se fait une cristallisation subite et irrégulière, et les petits cristaux qui se forment se confondant les uns avec les autres, il en résulte une masse très dure. » Il a reconnu, de plus, qu'une cuisson à une température trop élevée enlève au plâtre la propriété de faire prise ; il a signalé enfin une particularité importante de la cuisson du plâtre[2], qui a échappé aux auteurs qui se sont occupés, après lui, de cette question. La déshydratation du gypse se fait en

1. *Comptes rendus*, 17 février 1765.
2. Lavoisier, *Œuvres complètes*, t. III, p. 122.

Digitized by Google

deux temps; les trois premiers quarts de l'eau combinée sont beaucoup plus faciles à chasser que le dernier quart.

Nos connaissances actuelles sur le plâtre se bornent, à bien peu de chose près, aux résultats précédents; c'est à peine s'ils ont été complétés sur quelques points secondaires.

Berthier[1] remarqua que le plâtre tel qu'on l'emploie dans l'industrie renferme de 4 à 8 0/0 d'eau. Ce fait a été confirmé depuis par les recherches récentes de M. Landrin[2].

Payen[3], vers 1830, chercha à déterminer la température exacte de la cuisson du plâtre. Il reconnut que le gypse commençait à perdre son eau vers 115° et la perdait ensuite de plus en plus rapidement à mesure que la température s'élevait.

Mes recherches personnelles ont porté sur la *cuisson* et la *prise* du plâtre.

Cuisson. — L'expérience journalière des fabricants de plâtre a appris que la cuisson du plâtre se produit à basse température, bien au-dessous du rouge. D'après les expériences de laboratoire dues à Payen, la déshydratation complète se produirait entre 115 et 120°. Cependant les chiffres donnés par différents auteurs sont tout à fait discordants et varient de 110 à 300°. Il y avait intérêt à reprendre cette étude, évidemment restée incomplète.

J'ai employé à cet effet la méthode par échauffement progressif imaginée par Regnault pour étudier les transformations allotropiques du soufre fondu. Du gypse pulvérisé fut placé dans un tube en verre au milieu d'un bain de paraffine dont la température était élevée d'une façon progressive et très régulière; un thermomètre donnait à chaque instant la température du sel, et le passage de la colonne mercurielle devant chaque division de la tige était pointé sur un chronographe enregistreur. La loi d'échauffement ainsi déterminée devait rester régulière, tant qu'il ne se produirait aucun phé-

1. Berthier, *Ann. des mines*, 3e série, t. XIX, p. 655; 1841.
2. Landrin, *Ann. de phys. et de chim.*, 5e série, t. III, p. 441.
3. Payen, *Chimie industrielle*, 1851, p. 304.

Digitized by Google

nomène particulier, et présenter dans sa marche ascensionnelle, au moment de la déshydratation, un temps d'arrêt accusant une absorption correspondante de chaleur, puis reprendre au delà une allure normale. Contrairement à ces prévisions, au lieu d'un seul temps d'arrêt, j'en ai obtenu deux, ainsi que le montrent les chiffres du tableau suivant :

LOI D'ÉCHAUFFEMENT DU GYPSE

Température	Heures	Différences
100°	0h 0′ 0″	0h 0′ 0″
105°	20	20
110°	45	25
115°	1 20	35
120°	2 0	40
125°	2 50	50
130°	18 0	15 10
135°	21 30	3 30
140°	23 30	2 0
145°	24 40	1 10
150°	25 40	1 0
155°	26 50	1 0
160°	27 50	1 10
165°	30 40	2 50
170°	31 40	1 0
175°	32 40	1 0
180°	33 30	50
185°	34 15	45
190°	34 55	40
195°	35 30	35
200°	36 0	30

La courbe d'échauffement présente deux temps d'arrêt bien nets, quoique intégralement marqués. Le premier, correspondant à la température de 128°, est évidemment produit par la déshydratation du gypse ; le deuxième, correspondant à 163°, pouvait être attribué soit à la fin de la déshydratation dans le cas où ce phénomène se produirait en deux phases distinctes, soit à une transformation allotropique succédant à la déshydratation.

Pour trancher cette question, j'ai déterminé la perte de poids éprouvée par le gypse quand on le chauffe à une température supérieure à l'un des temps d'arrêt ou aux deux à la fois. L'expérience fut faite sur 5 grammes de gypse chauffés

Digitized by Google

dans un bain de paraffine maintenu à une température constante au moyen d'un régulateur Schlœsing.

Température	Durée de la cuisson	Perte totale sur 5 grammes	Perte 0/0
155°	0h 0′	0gr,00	0,0
—	15	0 33	6,6
—	30	0 68	13,6
—	45	0 76	15,2
—	1 0	0 78	15,6
—	1 15	0 78	15,6
194°	0 0	0 78	15,6
—	15	0 89	17,8
—	30	0 99	19,8
—	45	0 99	19,8
—	1 0	1 04	20,8
270°	0 0	1 04	20,8
—	15	1 04	20,8

Cette expérience montre d'une façon bien nette que :

1° *La déshydratation est incomplète à* 155° *et qu'elle est complète à* 194°. La quantité d'eau contenue dans le gypse pur $SO^3,CaO,2HO$ est en effet de 21 0/0. Les deux temps d'arrêt de la courbe d'échauffement correspondent donc à deux phases distinctes de la déshydratation ;

2° *La quantité d'eau abandonnée pendant la première phase est parfaitement définie et correspond exactement à* 1éq,5 d'HO.

Le produit obtenu peut donc être représenté par la formule SO^3, CaO, 0,5HO et renferme 6,2 0/0 d'HO.

On trouve dans ce fait l'explication de quelques particularités antérieurement signalées.

Le temps d'arrêt dans la cuisson du plâtre signalé par Lavoisier résulte de l'élévation plus grande de température nécessaire pour chasser le dernier quart de l'eau d'hydratation.

La présence d'une quantité à peu près constante d'eau dans le plâtre cuit est due à ce que sa cuisson industrielle est généralement limitée à la première phase. La proportion d'eau de 7 0/0 trouvée par M. Landrin diffère bien peu de la quantité théorique qui est de 6,2 0/0. Les motifs de cette cuisson incomplète paraissent être surtout une question d'économie de combustible, car le plâtre complètement cuit fait également prise et a l'avantage de solidifier une plus grande quantité d'eau.

Digitized by Google

On peut se demander si le produit de la cuisson incomplète du plâtre est un composé chimique ou un simple mélange de sulfate de chaux anhydre et de sulfate à deux équivalents d'eau.

Le gypse cuit est une matière amorphe qui ne présente aucune garantie d'homogénéité. Il était intéressant de préparer ce corps à l'état cristallisé; j'y suis arrivé en chauffant dans un tube scellé, entre 130 et 150°, une dissolution saturée de sulfate de chaux. On obtient ainsi de longs prismes rectangulaires excessivement déliés, cristallisés dans le système rhombique. Mais la quantité de ces cristaux obtenus dans une expérience est très petite, par suite de la faible solubilité du gypse. Pour en obtenir une quantité un peu considérable, il faut mettre dans l'eau un excès de sulfate de chaux; la cristallisation alors est plus confuse. Il est indispensable de séparer rapidement les cristaux de l'eau au milieu de laquelle ils se sont formés, car, au-dessous de 130°, ils s'hydratent promptement pour régénérer le gypse. On y arrive en brisant le tube encore chaud, ce qui provoque la vaporisation instantanée de la majeure partie de l'eau, et projetant la matière humide dans l'alcool absolu, puis l'égouttant rapidement et la faisant sécher dans une étuve à 100°. L'analyse de ces cristaux m'a donné :

	Observé	Calculé
Eau	6,7	6,2
CaO,SO^3 (différence)	93,3	93,8
	100,0	100,0

ce qui montre que le corps ainsi obtenu est bien représenté par la formule

$$CaO,\ SO^3,\ 0,5,\ 5HO.$$

C'est le même composé qui constitue les incrustations des chaudières alimentées avec de l'eau de mer. Voici le résultat que m'a donné l'analyse d'un échantillon semblable provenant des chaudières des paquebots de la Compagnie transatlantique :

ANALYSE

CaO,CO^2	0,3
Fe^2O^3	2,0
H^2O	5,8
CaO,SO^3 (différence)	91,9
	100,0

Digitized by Google

Cet hydrate obtenu dans l'eau surchauffée se comporte comme le plâtre cuit ; sa température de déshydratation rapide est comprise entre 160 et 170° ; broyé finement et gâché avec de l'eau, il s'hydrate et durcit. La prise, il est vrai, est moins rapide et moins complète qu'avec le plâtre, ce qui peut tenir à la compacité plus grande du produit.

Il est donc bien démontré que le plâtre ordinaire pur et de bonne qualité, le plâtre à mouler par exemple, n'est pas du sulfate de chaux anhydre, comme on l'admettait jusqu'ici, mais un hydrate défini :

$$SO^3, CaO, 0,5HO.$$

On sait, depuis les expériences de M. Debray sur les hydrates salins, que leur décomposition est limitée à une température donnée par une tension de vapeur définie et que les différents hydrates d'un même sel sont caractérisés par des tensions différentes à une même température. J'en avais conclu immédiatement que les températures de décomposition des deux hydrates du sulfate de chaux étaient précisément celles pour lesquelles leurs tensions de vapeur sont égales à la pression atmosphérique et que, par conséquent, on abaisserait la température de décomposition en diminuant la pression. L'expérience a été de tout point contraire à ces prévisions, comme le montre le tableau suivant :

Pressions	1re tempér. stationnaire	2e tempér. stationnaire
760 millimètres.....	128°	163°
316 —	128	»
280 —	»	165
200 —	125	164

La température de décomposition est donc complètement indépendante de la pression ; le phénomène observé n'est pas un phénomène de dissociation. J'ai reconnu, du reste, en employant les méthodes d'expérimentation habituelles, que la température de dissociation du sulfate de chaux à deux équivalents d'eau sous la pression de 760 millimètres est voisine de 110°, c'est-à-dire notablement inférieure à sa température de décomposition rapide. L'équilibre de pression est très long à

Digitized by Google

atteindre, ce qui rend les expériences précises fort difficiles et m'a fait renoncer à les poursuivre[1].

La vitesse de décomposition, très lente à la température normale de dissociation, devient de plus en plus rapide à mesure que la température s'élève, pour devenir en quelque sorte instantanée ou du moins tellement rapide qu'elle échappe à tout moyen de mesure ; c'est cette température de décomposition rapide que l'on observe dans les expériences d'échauffement progressif. Les expériences précédentes montrent qu'elle est indépendante de la pression; j'ai reconnu, de plus, qu'elle diffère peu de celle à laquelle le gypse commence à se déshydrater en présence de l'eau liquide.

On pouvait prévoir que cette température de décomposition varierait avec la rapidité de l'échauffement. J'ai pu, en effet, l'élever jusqu'à 133° en chauffant très rapidement le bain de paraffine employé dans les expériences. Pour la même raison, la température de cuisson industrielle pouvait être un peu plus basse à cause du temps plus considérable exigé pour l'échauffement des blocs relativement volumineux de pierre à plâtre. Des expériences faites sur une centaine de kilogrammes de matières par M. Lacauchie, directeur des usines à plâtre d'Argenteuil, ont donné 125°, nombre différant à peine de 128° que j'avais trouvé en opérant sur 10 grammes de gypse.

Il reste donc acquis que la température de cuisson du gypse diffère de sa température de dissociation et qu'elle lui est toujours supérieure, qu'elle est indépendante de la pression, qu'elle n'est théoriquement susceptible d'aucune définition précise, mais qu'en fait elle varie dans des limites peu étendues et qu'elle reste comprise entre 120° *et* 130°.

Prise du plâtre. — Lavoisier, comme je l'ai dit plus haut, a fait voir que le plâtre pendant sa prise reprenait une

1. Cette question a été reprise par M. Van't Hof et résolue complètement malgré ses difficultés. La tension de dissociation du gypse est encore plus faible que je ne l'avais indiqué et diffère peu de la tension de vapeur de l'eau. Au contact du sel à 1/2 molécule d'eau, contrairement à ce que l'on pouvait supposer, la tension est plus grande qu'au contact du sulfate anhydre.

Digitized by Google

quantité d'eau égale à celle qu'on lui avait enlevée pendant la cuisson pour reproduire du gypse cristallisé identique à celui qui constitue la pierre à plâtre. Cette analyse du phénomène de la prise est évidemment incomplète, elle ne montre ni comment l'hydrate qui se produit *cristallise*, ni comment sa cristallisation peut amener le *durcissement* de toute la masse.

Dans tous les mémoires spéciaux ou traités de chimie générale qui se sont occupés jusqu'ici du plâtre, le mécanisme de la cristallisation a généralement été passé sous silence, et le durcissement est attribué sans aucune explication à l'enchevêtrement, au feutrage des cristaux formés. On ne conçoit guère pourtant comment des cristaux rectilinéaires pourraient s'enchevêtrer à la façon des fils tordus qui constituent un feutre. La flexion de ces fils élastiques détermine une force de réaction qui les presse l'un contre l'autre et provoque au point de contact le développement d'efforts tangentiels de frottement ; c'est là la seule cause de la résistance longitudinale de semblables systèmes. Des cristaux rigides ne sauraient donner naissance à des phénomènes analogues. Une expérience bien simple peut montrer l'insuffisance de cette explication ; en précipitant par l'alcool une dissolution de sulfate de chaux, on obtient un dépôt de petits cristaux de gypse, présentant un enchevêtrement aussi complet qu'on peut le désirer, et pourtant ne possédant aucune cohésion.

Je me crois donc autorisé à dire que cette question du mécanisme du durcissement du plâtre était restée entière au moment où j'en ai abordé l'étude. La solution de ce problème présentait une importance considérable, car il était bien probable *a priori* que la prise de tous les mortiers devait se faire d'une façon analogue, et qu'il y avait lieu de distinguer dans chaque cas :

Le phénomène chimique d'hydratation,

Le phénomène physique de cristallisation,

Le phénomène mécanique de durcissement.

Hydratation. — Au point de vue de la réaction chimique, il n'y a pas grand'chose à ajouter à ce qu'en a dit Lavoisier ; le gypse SO^3, CaO, $2H^2O$ se reforme identique à celui qui cons-

Digitized by Google

tituait la pierre à plâtre. Seulement le plâtre renfermant déjà 0,5 équivalent d'eau n'en fixe plus que 1,5 au contact de l'eau.

$$SO^3,CaO,0,5H^2O + 1,5H^2O = SO^3,CaO,2H^2O.$$

Cristallisation du plâtre. — Dans tous les exemples connus de cristallisation des sels au contact de l'eau, la formation des cristaux est précédée de la dissolution du sel, qui donne aux molécules la mobilité nécessaire pour leur permettre de se déposer suivant un ordre géométrique. Il est donc probable *a priori* que la cristallisation du plâtre se produit par le même mécanisme, ou, s'il n'en est pas ainsi, il faut de toute nécessité qu'il existe un état intermédiaire pendant lequel les molécules du plâtre possèdent une mobilité analogue à celle que leur communiquerait la dissolution; il n'y a pas d'exemple de corps solides prenant une forme cristalline sans changer d'état [1].

La difficulté d'admettre que la cristallisation du plâtre soit précédée de sa dissolution provient de ce que la quantité d'eau libre contenue dans le mortier, qui est de 50 0/0 environ, ne suffirait à dissoudre que 1/1.000 du sulfate de chaux auquel elle est mêlée; et l'on ne voit pas de raison pour que ce sel, une fois dissous, se précipite et permette ainsi à l'eau d'en dissoudre une nouvelle quantité.

Cette difficulté me paraît pouvoir être très aisément résolue en s'appuyant sur l'expérience suivante de M. Marignac : ce savant a reconnu que, si l'on préparait une dissolution de sulfate de chaux en agitant du plâtre cuit avec une certaine quantité d'eau et filtrant la liqueur au bout de quelques instants, cinq minutes environ, on obtenait une dissolution plus concentrée que si on l'avait préparée avec du sulfate de chaux hydraté à deux équivalents d'eau. Mais cette dissolution se trouble bientôt, laisse déposer des cristaux de gypse et revient, au bout d'un temps plus ou moins long, à sa concentration

1. Les prétendues formes cristallines obtenues par M. Spring en comprimant des corps solides ne sont que des surfaces de glissement produites par le frottement du corps sur les parois du moule. Les expériences de M. Fizeau sur la compression du précipité d'iodure d'argent, bien antérieures, du reste, à celles de M. Spring, ont été complètement démonstratives à cet égard.

Digitized by Google

normale. La solution saturée de sulfate de chaux déshydraté est donc sursaturée par rapport au sulfate hydraté[1].

Le mécanisme de la cristallisation du plâtre, pendant sa prise, serait alors le suivant : le plâtre cuit s'hydrate au contact de l'eau qui a servi à le gâcher et donne une dissolution qui laisse bientôt cristalliser du sulfate hydraté et devient alors capable de dissoudre de nouvelles quantités de sulfate déshydraté. Le phénomène continue ainsi jusqu'à hydratation et cristallisation complète du plâtre. En réalité, ces deux actions contraires se produisent simultanément en des points voisins; la dissolution continuelle de nouvelles quantités de plâtre compense l'appauvrissement de la liqueur résultant du dépôt également continu des cristaux hydratés. Le degré de saturation auquel se maintient la liqueur dépend de la vitesse relative de ces deux phénomènes contraires. Quand l'hydratation est très lente, la sursaturation reste faible; quand elle est rapide, la sursaturation, au contraire, devient considérable.

Si cette explication est la vraie, il doit en résulter que les points où se déposent les cristaux hydratés ne sont pas nécessairement à l'emplacement occupé par les grains de plâtre; c'est bien ce que l'on constate en suivant l'hydratation sous le microscope. On voit se former de grandes aiguilles au milieu de vides remplis d'eau.

Pour démontrer d'une façon incontestable la réalité de la dissolution momentanée de la totalité du sulfate de chaux, il aurait fallu produire la cristallisation complètement en dehors de la masse de plâtre. Je n'ai pas réussi l'expérience avec ce sel, mais je l'ai pu avec le sulfate de soude anhydre, sel beau-

1. L'intervention des phénomènes de sursaturation avait été invoquée par M. Landrin (*Ann. de phys. et de chim.*, 5e série, t. III, p. 441), dans une théorie fort complexe de la prise du plâtre. Cet auteur admettait que le plâtre, après s'être hydraté, donnait une solution saturée de sulfate de chaux qui se sursaturait ensuite en se concentrant par évaporation; cette évaporation serait la condition indispensable du durcissement. Pour démontrer l'inexactitude d'une semblable théorie, il suffit de mettre du plâtre gâché avec de l'eau dans un vase hermétiquement fermé, où toute évaporation est impossible, on voit la prise se faire aussi rapidement qu'à l'air. Du reste, la quantité de plâtre qui pourrait ainsi cristalliser par évaporation ne serait qu'une fraction négligeable de la masse totale.

Digitized by Google

coup plus soluble qui fait également prise au contact de l'eau.

M. de Coppet[1] a montré que ce sel anhydre, mis en présence de l'eau, donne des solutions fortement sursaturées, même lorsqu'on a soin de *s'opposer à toute élévation de température*. Ce fait a été nié *a priori* par M. Gernez[2], qui attribue la sursaturation à une simple élévation de température ; mais j'ai vérifié à diverses reprises l'exactitude de l'affirmation de M. de Coppet, soit sur le sulfate, soit sur le carbonate de soude. On peut donc établir une analogie complète entre la façon dont se comportent ces sels et le sulfate de chaux, pour lequel l'élévation de température ne joue certainement aucun rôle, puisqu'elle ne fait pas varier notablement sa solubilité.

Avec le sulfate de soude, la cristallisation à distance du sel hydraté s'obtient facilement en utilisant la plus grande densité de ses dissolutions sursaturées. Dans un tube en verre de 1 centimètre de diamètre, divisé à mi-hauteur par une toile métallique et rempli d'eau, je place à la partie supérieure du sulfate de soude fondu et concassé en morceaux de la grosseur d'un pois. Il est nécessaire que les morceaux ne soient pas trop fins pour permettre, d'une part, la circulation facile du liquide et éviter, d'autre part, l'élévation de température qui résulterait de l'hydratation simultanée d'une trop grande quantité de sel. Le tube est plongé dans une masse d'eau considérable, et je me suis assuré que, dans la condition de mes expériences, l'élévation de la température ne dépassait pas un demi-degré. Au bout de quelques heures, il se forme au fond du tube, c'est-à-dire au-dessous de la toile métallique et à plusieurs centimètres de distance du sel anhydre, des cristaux de sel hydraté qui remplissent peu à peu le tube sur tout son diamètre. La prise, le durcissement résultent précisément de la formation de cette masse solide et cohérente. Dans les conditions normales de prise, cette cristallisation se produit au début dans les interstices mêmes existant entre les grains de sel anhydre et ensuite dans ceux qui sont produits par la dissolution progressive de ces mêmes fragments.

1. *C. R.*, LXXIII, p. 1324.
2. *Ann. de l'École normale*, 1878, 2e série, t. VII, p. 67.

Digitized by Google

Je parlerai ici incidemment des ciments et produits similaires pour n'avoir pas à répéter la même chose à propos de l'étude de chacun d'eux.

Le *silicate de baryte* qui s'hydrate au contact de l'eau en faisant prise donne des solutions sursaturées qui, filtrées rapidement et gardées à l'abri de l'acide carbonique de l'air, laissent déposer le silicate hydraté cristallisé.

Il en est encore de même pour les divers aluminates de chaux qui concourent à la prise des ciments.

Ces expériences montrent bien que, pour les sels faisant prise par simple hydratation, la cristallisation est la conséquence de la production préalable d'une dissolution sursaturée. Il en est encore de même lorsque la prise ne résulte pas d'une simple hydratation, mais de la combinaison en présence de l'eau de deux composés différents.

M. Sorel a montré, en 1855, qu'une solution concentrée de chlorure de zinc additionnée d'oxyde de zinc donne, au bout de peu de temps, une masse solide d'oxychlorure présentant une dureté considérable. J'ai reconnu qu'en employant un excès de chlorure de zinc et filtrant au bout de cinq minutes d'agitation la liqueur non encore solidifiée, celle-ci laissait déposer, après vingt-quatre heures de repos, de l'oxychlorure cristallisé formant entre les parois de la fiole un enduit consistant de 1 millimètre d'épaisseur; la dissolution était donc bien sursaturée.

De même une solution de chlorure de calcium agitée avec une certaine quantité d'hydrate de chaux, puis filtrée, laisse déposer de volumineux cristaux d'oxychlorure de calcium.

M. Ditte[1] a fait voir que du gypse pulvérisé, gâché avec une solution saturée de sulfate de potasse, se prend en une masse solide. J'ai reconnu que le liquide filtré après cinq minutes d'agitation, avant le commencement de la prise, se remplit, au bout de quelques heures, de cristaux de sulfate double. Dans ce cas, la sursaturation est tellement forte et, par suite, la cristallisation tellement abondante que la liqueur filtrée

1. *Ann. de l'École normale*, 1876, 2e série, t. V, p. 102.

Digitized by Google

devient pâteuse par suite de la grande quantité de cristaux qu'elle tient en suspension. Les phénomènes sont absolument les mêmes pour l'iodure double de plomb et de potassium.

Tous les composés qui prennent naissance dans les expériences précédentes sont fortement hydratés, mais on obtient encore les mêmes phénomènes de sursaturation dans la formation de composés anhydres. Ainsi, le carbonate de chaux s'obtient très facilement sursaturé en agitant de l'hydrate de chaux avec une solution d'un carbonate alcalin et filtrant la liqueur au bout de quelques instants.

La conclusion à tirer de toutes ces expériences est donc que la cristallisation qui accompagne la prise de tous les corps durcissant au contact de l'eau résulte de la production préalable d'une dissolution sursaturée.

La formation de ces dissolutions sursaturées se rattache très simplement aux lois générales des phénomènes de dissolution que j'ai établies dans un travail antérieur[1].

J'ai montré que si l'on appelle :

S, le coefficient de solubilité du sel,

Q, la chaleur moléculaire de dissolution à saturation,

T, la température absolue,

on a la relation :

$$\log S = M\int \frac{Q}{T^2}\, dT + K.$$

Pour un autre hydrate du même sel, on aura :

$$\log S' = M\int \frac{Q}{T^2}\, dT + K'.$$

D'où l'on tire pour le rapport des deux solubilités :

$$\log \frac{S}{S'} = M\int \frac{Q - Q'}{T^2}\, dT + K - K'.$$

Mais l'expérience montre que, conformément à une loi générale d'équivalence des systèmes en équilibre chimique[2], les coefficients de solubilité des deux hydrates sont les mêmes à

1. *Comptes rendus*, t. C, p. 50.
2. *Comptes rendus*, juin 1886.

Digitized by Google

leur température de transformation réciproque. En appelant T_0 cette température, il vient :

$$\log \frac{S}{S'} = M \int_{T_0}^{T} \frac{Q - Q'}{T^2} dT.$$

Pour le plâtre, la température de transformation est de 130° environ, d'où :

$$T_0 = 273 + 130 = 403.$$

La chaleur de déshydratation Q — Q′ est d'environ $1^{cal},8$.

Ces nombres, reportés dans l'équation ci-dessus, montrent qu'à 15° le rapport de la solubilité du plâtre cuit à celle du gypse est voisin de 7.

M. Marignac avait trouvé par l'expérience le rapport 5; ces deux nombres sont aussi concordants qu'on peut le désirer, étant donné le peu de stabilité de cette dissolution qui commence à se désursaturer avec une très grande rapidité.

Il est donc bien établi que la cristallisation qui accompagne le durcissement des mortiers résulte de la différence de solubilité des corps qui font prise et de ceux qui se forment pendant la prise, les premiers se trouvant à l'état d'équilibre instable en présence de l'eau et ne pouvant y subsister que momentanément.

La production de dissolutions sursaturées joue encore un autre rôle dans les phénomènes de durcissement en influant sur la forme des cristaux qui se précipitent. Ceux-ci prennent très fréquemment, dans ces conditions, un développement anormal suivant une direction et se présentent alors sous la forme de longs prismes extrêmement déliés, de véritables fils dont la longueur peut dépasser cent fois l'épaisseur. C'est ainsi que cristallisent de leurs dissolutions sursaturées l'acétate, le sulfate, l'hyposulfite de soude qui, dans les conditions normales, se présentent en cristaux également développés dans tous les sens. Ces prismes déliés ne restent pas isolés, mais se groupent autour d'un point central en se soudant par une de leurs extrémités. Les autres extrémités des cristaux forment une surface sensiblement sphérique et qui reste telle

Digitized by Google

pendant toute la durée de la cristallisation. Les cristaux qui se produisent pendant la prise des mortiers se présentent toujours en groupements sphériques semblables à ceux que je viens de décrire; mais souvent les cristaux sont tellement déliés qu'il faut recourir aux plus forts grossissements du microscope pour les distinguer. Avec le plâtre, par exemple, dans les conditions de prise normales, la cristallisation est à peine discernable, et, pour la mettre en évidence, il faut gâcher le plâtre avec de l'eau alcoolisée qui ralentit l'hydratation et permet aux cristaux de prendre un développement plus considérable. Le sulfate double de chaux et de potasse, au contraire, donne des groupements de près de 1 centimètre de diamètre, dans lesquels chacun des cristaux est discernable à l'œil nu.

Ainsi, les cristaux qui se forment pendant le durcissement sont fréquemment, sinon toujours, des prismes extrêmement déliés, soudés par une de leurs extrémités autour de points centraux, de façon à constituer de petits groupements sphériques.

La solubilité des corps mis à durcir au contact de l'eau influe évidemment sur la rapidité de la cristallisation et, par suite, sur celle de la prise. Le sulfate de chaux, relativement soluble, fait prise plus vite que l'aluminate de chaux, qui lui-même prend plus rapidement que le silicate de chaux. J'ai reconnu qu'en faisant dissoudre dans l'eau employée au gâchage des corps qui tendent à augmenter la solubilité des produits mêlés à l'eau, on augmente la rapidité de prise de ces derniers. L'acide sulfurique, l'hyposulfite de soude produisent un semblable effet pour le plâtre :

	Durée de prise du plâtre
Eau pure.....	15 minutes
Solution de NaO,S^2O^2 à 1 0/0.....	11 —
— à 3 0/0.....	8 —

Durcissement. — J'ai, dans le paragraphe précédent, rattaché les phénomènes *physiques de cristallisation* aux phénomènes *chimiques d'hydratation ;* je me propose maintenant de

Digitized by Google

montrer comment le phénomène *mécanique* du *durcissement* peut se rattacher à la cristallisation.

Pour étudier cette question, je me suis laissé guider par l'idée préconçue que le durcissement des mortiers ne devait pas être un fait isolé et sans analogie, qu'il était certainement semblable, peut-être même identique à l'un des modes de durcissement connus. Tous ceux-ci : durcissement par *compression* d'une matière pulvérulente, par *dessiccation* d'une matière pulvérulente (argile) ou colloïdale (gélatine), par fusion et *solidification* (métaux), par *cristallisation* (sel soluble), peuvent être ramenés à deux phénomènes plus simples et plus généraux :

Adhérence mutuelle des particules solides, amenées à une très petite distance l'une de l'autre;

Mobilité de ces mêmes particules leur permettant de se rapprocher.

Ce sont là les deux facteurs dont j'ai cru devoir étudier le rôle dans le durcissement des mortiers. Pour ce qui concerne la mobilité, le problème est résolu par ce que j'ai dit du mécanisme de la cristallisation; c'est la dissolution momentanée du sel faisant prise qui procure la mobilité nécessaire. La prise des mortiers rentre évidemment dans la catégorie des phénomènes de durcissement par dissolution et cristallisation.

Une fois le rapprochement des particules solides produit, la dureté définitive dépendra de la *cohésion* interne des cristaux et de leur *adhérence* mutuelle.

La *cohésion* varie d'un corps à l'autre entre des limites très étendues, dont les deux termes extrêmes parmi les corps entrant dans la composition des divers mortiers sont : le *plâtre* assez mou pour se laisser rayer par l'ongle et le *quartz* assez dur pour rayer l'acier. La cohésion des corps est une propriété primordiale de la matière, que nous ne pouvons, dans l'état actuel de nos connaissances, chercher à rattacher à aucun fait plus simple et plus général. On ne peut donc de ce côté essayer de pousser plus loin l'analyse du durcissement des mortiers.

L'*adhérence*, contrairement à la cohésion, est un phénomène très complexe et par suite très variable. Ce sont ses variations

Digitized by Google

qui expliquent presque exclusivement les différences considérables de résistance que présentent souvent des mortiers analogues.

Elle varie avec la *nature chimique* des corps en contact; l'adhérence d'un cristal de sulfate de chaux avec une lame de verre sur laquelle il se forme est complètement nulle; elle est, au contraire, tellement considérable avec le silicate de baryte que les cristaux se brisent plutôt que de se laisser arracher du verre. Elle varie également avec l'état physique, le poli plus ou moins parfait des surfaces de contact.

L'adhérence totale est évidemment proportionnelle à l'étendue des surfaces de contact; elle sera d'autant plus grande que : 1° le volume des espaces vides provenant de l'excès d'eau employé dans le gâchage sera moindre; 2° que chaque cristal pour un poids donné de matière présentera un plus grand développement de surface. La forme de prismes allongés, que j'ai reconnue dans la cristallisation du plâtre et de tous les produits similaires, est donc éminemment favorable au développement de l'adhérence; 3° que les cristaux seront groupés de façon à augmenter le volume des espaces vides en en diminuant le nombre et en les isolant les uns des autres. Une répartition des vides semblable à celle de la pierre ponce sera particulièrement favorable. Mais de très légères variations dans les conditions extérieures : nature du dissolvant, température, germes cristallins en présence modifient considérablement les conditions de développement des cristaux et doivent, par suite, exercer une influence semblable sur la résistance finale du mortier.

Digitized by Google

Digitized by Google

DEUXIÈME PARTIE

CIMENT DE BARYTE

Les analogies de la chaux et de la baryte permettent de prévoir l'existence de composés barytiques jouissant de propriétés analogues à celles des ciments calcaires, c'est-à-dire susceptibles de faire prise sous l'eau. J'ai reconnu, en effet, que la silice et la baryte peuvent donner ensemble des composés hydrauliques. Ces produits ne présentent aucun intéret au point de vue industriel par suite du prix élevé de la baryte; mais au point de vue théorique, ils sont intéressants à étudier à cause des renseignements qu'ils peuvent fournir sur les composés calcaires correspondants dont la préparation est plus difficile.

J'ai commencé par l'étude des silicates de baryte anhydres et hydratés, qui n'avait pas encore été faite.

Silicates anhydres. — Tous les protoxydes se combinent à la silice en deux proportions au moins pour donner des sels anhydres répondant aux formules :

$$SiO^2,MO \quad \text{et} \quad SiO^2,2MO.$$

On peut préparer les silicates de baryte correspondants en fondant au creuset brasqué un mélange de silice et de baryte anhydre en proportions voulues.

Le silicate monobarytique SiO^2,BaO est seulement fusible au four à vent, un peu moins cependant que le silicate de chaux correspondant. Il se présente après refroidissement sous la

Digitized by Google

forme d'un culot compact à cassure cristalline. Taillé en lame mince et examiné au microscope polarisant, il présente un enchevêtrement confus de longs cristaux prismatiques sans contours nets, à double réfraction faible, à clivages faciles.

Le silicate dibarytique $SiO^2,2BaO$ s'agglomère au four à vent sans fondre complètement; il donne, après refroidissement, un culot poreux qui se laisse difficilement tailler en lame mince et ne donne au microscope polarisant que l'apparence d'une cristallisation confuse.

Silicates hydratés. — Les silicates hydratés, simples, bien définis que l'on connaît sont très peu nombreux.

Ils répondent à l'une des deux formules :

$$SiO^2,MO,Aq \quad \text{et} \quad SiO^2,2MO,Aq,$$

c'est-à-dire à celles des silicates anhydres, plus de l'eau.

J'ai cherché à obtenir les silicates de baryte correspondants, mais je n'ai pu préparer que celui qui renferme un équivalent de base dont la formule est :

$$SiO^2,BaO,6HO.$$

Je le prépare en précipitant l'eau de baryte par une dissolution de silicate de soude ou de silice colloïdale.

Le précipité, au premier instant, est extrêmement volumineux, et ne présente, sous le microscope, aucune apparence cristalline; c'est donc ce que l'on appelle un précipité amorphe. Il est pourtant bien probable qu'il est cristallisé, mais que la rapidité de la précipitation et sa faible solubilité rendent les cristaux trop petits pour être visibles, même sous un fort grossissement.

Au bout de vingt-quatre heures, ce précipité de silicate de baryte change complètement d'aspect; il se rassemble au fond du liquide sur une très faible épaisseur, après s'être transformé en cristaux tabulaires visibles à l'œil nu. Cette cristallisation des précipités est, d'ailleurs, un fait très fréquent. Le mécanisme de ce phénomène est tout à fait analogue à celui que j'ai reconnu pour la prise des mortiers. Au moment de la précipitation du silicate de baryte, ce n'est pas la variété la

Digitized by Google

plus stable de ce sel, et, par suite, la moins soluble qui se forme, mais bien, soit un hydrate particulier comme on en obtient parfois avec les solutions fortement sursaturées de sulfate de soude, soit une variété dimorphe comme on en obtient avec les solutions sursaturées d'azotate de potasse, de chlorate de soude dans l'eau, d'iodure de mercure dans l'alcool. Après la précipitation de cette variété plus soluble, la dissolution reste sursaturée par rapport à la variété plus stable, et, par suite, peut la laisser cristalliser à son tour; elle diminue alors de concentration, redissout une certaine quantité du premier sel précipité et se sursature de nouveau, par rapport au second sel dont elle peut laisser cristalliser une nouvelle quantité, et ainsi de suite jusqu'à la transformation totale du précipité. En réalité, ces deux phénomènes de dissolution et de cristallisation se produisent simultanément, mais en des points différents. Les nouveaux cristaux formés seront d'autant plus gros que la transformation aura été plus lente. C'est exactement le même mécanisme que celui de la cristallisation du plâtre et de tous les mortiers.

On peut vérifier l'exactitude de l'interprétation que je propose de ce phénomène, en suivant au microscope la transformation de sels assez solubles pour que le premier précipité paraisse déjà nettement cristallisé. On voit les cristaux du premier précipité se dissoudre et se ronger complètement au fur et à mesure de la formation de la seconde variété. L'expérience est très nette avec l'oxalate double de cuivre et de potasse, et surtout l'iodure de mercure précipité de sa dissolution alcoolique.

En refroidissant la dissolution alcoolique saturée à chaud d'iodure rouge, on obtient un précipité cristallin d'iodure jaune, se présentant parfois en larges lamelles très minces. Celles-ci, abandonnées dans un peu de liqueur alcoolique où elles se sont formées, se corrodent peu à peu au bout de quelques heures, et il se développe au milieu des échancrures de petits cristaux d'iodure rouge qui grossissent au fur et à mesure que les lamelles jaunes se rongent de plus en plus jusqu'à disparaître complètement.

Digitized by Google

Le précipité de silicate de baryte définitivement obtenu présente une composition qui peut être représentée par la formule

$$SiO^2,BaO,6H^2O,$$

comme le montre l'analyse suivante :

	Observé	Calculé
SiO^2	18,2	17,7
BaO	45,5	45,2
HO	35,3	37,1
Total	99,0	100,0

Dans différentes analyses, la proportion d'eau a varié de 6 à 7 équivalents ; j'ai pris le nombre le plus faible, car on est plutôt exposé à des erreurs par excès, résultant de l'eau d'interposition entraînée par les cristaux.

On peut obtenir des cristaux relativement volumineux et propres aux déterminations cristallographiques, en faisant réagir par diffusion des dissolutions superposées de silicate de soude et d'hydrate de baryte. M. Mallard a bien voulu déterminer ces cristaux.

Cristaux orthorhombiques :

$$a : b : c = 1,1723 : 1 : 0,6628.$$

Bissectrice aiguë positive normale à h_1. Plan des axes perpendiculaires à g_1. Dispersion $\rho < v$. Double réfraction faible.

Angle des axes dans l'air pour la lumière jaune, 59 40′.

J'ai reconnu que la formation de ce sel dégage

$$SiO^2 \text{ gelée} + BaO \text{ dissoute} = 8 \text{ cal.}$$

Ce sel est décomposé par l'eau comme le sont en général les sels des acides faibles. La décomposition s'arrête à la température de 15°, lorsque la quantité de baryte renfermée dans 1 litre de liqueur est de $0^{gr},91$.

Des lavages prolongés faits avec une quantité suffisante d'eau amènent la décomposition complète de ce sel, et laissent un résidu de silice pure ; une partie de la silice se dissout dans les eaux de lavage et est entraînée avec la baryte.

Digitized by Google

Le silicate neutre de baryte est légèrement soluble dans l'eau renfermant une quantité de baryte suffisante pour s'opposer à sa décomposition. On reconnaît la présence de silice dans la liqueur au moyen de l'eau de chaux, qui donne immédiatement un précipité blanc, laiteux, résultant de la bien moindre solubilité du silicate de chaux.

Ce même silicate de baryte se produit spontanément dans les flacons d'eau de baryte des laboratoires aux dépens de la silice du verre; il se présente alors en cristaux assez volumineux, adhérant fortement aux parois des flacons. La nature de ces cristaux des flacons d'eau de baryte avait été reconnue antérieurement à mes recherches, mais sans que j'en aie eu connaissance, par M. Pisani[1]. Ce savant en avait donné l'analyse et les caractères cristallographiques; mais il leur avait attribué, par suite d'une erreur de virgule dans ses calculs, les formules inexactes :

$$3BaO,2SiO^3 + 2H^2O \quad \text{ou} \quad BaO,2SiO^3 + 2BaO,H^2O.$$

J'ai essayé sans succès d'obtenir le silicate à 2 équivalents de base :

$$SiO^2,2BaO,Aq.$$

Ce résultat n'a rien qui doive surprendre; il est d'accord avec ce que nous savons de la stabilité décroissante des sels d'un même acide polybasique.

Les expériences calorimétriques de M. Berthelot ont montré que les acides boriques, phosphoriques, etc., donnent avec les alcalis des sels basiques, très facilement décomposés par l'eau; il ne se forme même une petite quantité de ceux-ci que grâce à la solubilité de tous les produits de leur décomposition, qui permet à ces derniers de rester en présence, et par conséquent de limiter la décomposition. Dans le cas des sels de baryte, le silicate monobarytique, qui est évidemment un des produits de la décomposition du silicate dibarytique, étant insoluble, se sépare du champ de la réaction, conformément aux lois de Berthollet, et permet à la décomposition de se continuer indéfiniment. Cette expérience ne prouve donc pas la

1. *Comptes rendus*, 27 novembre 1876.

Digitized by Google

non-existence d'hydrates du silicate dibarytique, mais seulement l'impossibilité de les obtenir en présence de l'eau liquide, c'est-à-dire au point de vue spécial qui m'occupe dans les conditions habituelles de la prise des ciments.

Ciments de baryte. — Le plus simple des ciments de baryte est celui que l'on obtient en pulvérisant le silicate monobarytique anhydre SiO^2,BaO, obtenu par fusion, et le gâchant avec de l'eau. La prise résulte d'une simple hydratation

$$SiO^2,BaO + 6H^2O = SiO^2,BaO,6H^2O.$$

La réaction qui amène la prise est donc identique à celle qui se produit avec le plâtre. De même pour le mécanisme de la cristallisation et du durcissement.

Le silicate dibarytique $SiO^2,2BaO$ fait également prise au contact de l'eau. Il donne une masse compacte, légèrement translucide, traversée en tous sens par de grands cristaux lamellaires dont la section se détache d'une façon très nette sur la surface de rupture des morceaux de ciment. En laissant la prise se faire sous une couche d'eau distillée dans un vase hermétiquement clos, la surface du ciment se hérisse de lamelles cristallines qui sont le prolongement même de celles qui traversent la masse. En les détachant avec soin au moyen d'une pince et les analysant, j'ai reconnu des cristaux d'hydrate de baryte souillés d'un peu de silicate.

BaO	43,7
H^2O	52,0
SiO^2	3,0
	99,7

En rapprochant cette formation de baryte libre de l'impossibilité d'obtenir, en présence de l'eau, le silicate dibarytique, on en conclut que la réaction amenant la prise est un dédoublement du silicate anhydre, suivant la formule :

$$SiO^2,2BaO + 15H^2O = SiO^2,BaO,6H^2O + BaO,9H^2O.$$

Cette réaction présente un intérêt particulier au point de

Digitized by Google

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

vue de l'étude des ciments calcaires ; la prise de ces derniers, comme je le montrerai plus loin, résulte également du dédoublement d'un silicate de chaux basique en présence de l'eau avec formation de grandes lamelles cristallisées d'hydrate de chaux.

La silice calcinée et l'hydrate de baryte pulvérisé gâchés avec la plus petite quantité d'eau possible, font encore prise par suite de la combinaison de ces deux corps :

$$SiO^2 + BaO,9H^2O = SiO^2,BaO,6H^2O + 3H^2O.$$

La dureté du produit est très faible ; l'inconvénient, signalé pour le plâtre, de la combinaison incomplète de l'eau se trouve ici encore exagéré. La formule de la réaction montre que non seulement aucune partie de l'eau employée au gâchage entre en combinaison, mais encore une partie de celle combinée à la baryte est mise en liberté. Les solutions de continuité occasionnées par la présence de cette eau liquide sont donc plus considérables que pour tout autre mortier.

En résumé, la prise de tous les ciments de baryte siliceux résulte de la formation d'un même silicate de baryte hydraté

$$SiO^2,BaO,6HO,$$

qui peut être produit par des réactions diverses :

Soit par hydratation pure et simple du silicate monobarytique anhydre,

Soit par dédoublement de silicates anhydres plus basiques avec mise en liberté de baryte,

Soit par combinaison directe de la silice et de la baryte.

Digitized by Google

Digitized by Google

TROISIÈME PARTIE

MORTIERS CALCAIRES

Les mortiers calcaires se divisent en deux catégories :

Mortiers *aériens ;*

Mortiers *hydrauliques.*

Je dirai seulement quelques mots des premiers. Je ne les ai étudiés qu'en tant qu'ils pouvaient jeter quelque jour sur les mortiers hydrauliques, les seuls que j'aie en vue ici.

MORTIERS AÉRIENS

Ces mortiers s'obtiennent en gâchant avec du sable de la *chaux éteinte*, c'est-à-dire l'hydrate de chaux pulvérulent obtenu par l'action de l'eau sur la chaux vive. Leur prise, comme l'a montré Vicat, résulte exclusivement, au moins dans sa première phase, de la dessiccation qui amène en contact intime les particules extrêmement ténues de chaux. Ce phénomène est identique à celui du durcissement de l'argile. Le sable joue le même rôle que lorsqu'il est ajouté à l'argile pour la fabrication des briques. Il s'oppose à ce que le retrait accompagnant nécessairement la dessiccation se fasse sentir sur toute la masse et se traduise par des fentes traversant le mortier sur toute son épaisseur, lui enlevant ainsi toute solidité. Les grains de sable au contact forment une carcasse incompressible qui ne permet au retrait de s'effectuer que dans l'intervalle existant entre ces grains et produisant ainsi des vides discontinus qui diminuent, il est vrai, la section pleine, et, par suite, la résistance, mais n'amènent nulle part de solution complète de continuité.

Digitized by Google

On voit pourquoi ces mortiers sont dits *aériens;* ils ne peuvent évidemment jamais durcir sous l'eau, ni dans tout autre endroit où l'évaporation serait impossible. On a trouvé au milieu de massifs épais de maçonnerie des mortiers semblables âgés de cinq cents ans, aussi mous que le jour de leur emploi. Si ces mortiers après dessiccation viennent à être mouillés, ils se ramollissent de nouveau et perdent toute consistance. Ils ne présenteraient donc jusqu'ici aucun avantage sur les mortiers faits avec de l'argile. Mais il existe une seconde phase de durcissement pour les mortiers de chaux grasse, dite *période de carbonatation*, pendant laquelle ils augmentent encore la résistance et perdent en même temps leur altérabilité sous l'influence des eaux pluviales. Cette modification résulte de l'absorption de l'acide carbonique de l'air, qui transforme l'hydrate de chaux en carbonate ; elle est très lente à se produire et reste toujours superficielle ; elle ne se fait dans de bonnes conditions que lorsque le mortier est humide, sans être pourtant complètement imbibé d'eau.

Cuisson de la chaux. — La chaux s'obtient par la décomposition du carbonate de chaux sous l'influence de la chaleur. On sait, depuis les expériences de M. Debray, que cette décomposition est soumise aux lois de la dissociation, c'est-à-dire qu'elle est limitée à une température donnée par une tension définie de l'acide carbonique. Mais les déterminations numériques précises sur ce sujet faisaient défaut. Je me suis proposé de combler cette lacune. J'ai employé pour la mesure des températures un couple thermoélectrique platine, platine rhodié relié à un galvanomètre apériodique de MM. Deprez et d'Arsonval[1].

Il était probable, par analogie avec ce que j'avais observé dans la cuisson du gypse, que la température de cuisson rapide du calcaire devait être supérieure à celle de dissociation sous la pression atmosphérique. J'ai déterminé tout d'abord cette température de cuisson en plaçant la soudure

1. Le Chatelier, *De la mesure des températures élevées par les couples thermoélectriques* (*Bull. de la Soc. de phys.*, juillet 1886).

Digitized by Google

du couple au milieu d'une petite masse de carbonate de chaux pulvérisé et étudiant la loi d'échauffement, comme je l'avais fait pour le gypse. J'ai observé un point d'arrêt assez net variant de 890 à 930° pour les diverses variétés de carbonate de chaux (carbonate précipité, craie et marbre). La cuisson industrielle de la chaux se faisant plus lentement doit exiger une température au plus égale à 890°; ce nombre est une limite supérieure, de même que le chiffre de 128° que j'ai déterminé pour la cuisson du plâtre. Lorsque le carbonate de chaux renferme de la magnésie, on observe un premier point d'arrêt voisin de 720°, qui correspond à la décomposition du carbonate de magnésie.

Avant d'aborder l'étude complète de la dissociation du carbonate de chaux, j'ai fait quelques recherches préliminaires sur la rapidité avec laquelle l'équilibre est atteint. On sait qu'une des principales causes d'erreur dans les recherches de ce genre provient de ce que l'on n'attend généralement pas assez longtemps pour laisser l'équilibre s'établir. Des expériences préliminaires m'ont montré qu'à une même température la tension limite est la même pour le carbonate précipité, la craie et le marbre, mais que la limite est beaucoup plus rapidement atteinte avec le carbonate précipité ; aussi me suis-je exclusivement servi de ce dernier pour les mesures définitives. J'ai reconnu, en outre, qu'aux températures inférieures à 500° la décomposition est tellement lente que les expériences précises deviennent impraticables. A 500°, la limite n'était atteinte qu'au bout de deux heures, ce qui représentait, étant donné le poids des matières et le volume des appareils, une décomposition à l'heure de 1/10.000 seulement de la matière mise en expérience.

Les expériences définitives ont été faites dans un tube en porcelaine bourré de carbonate précipité dans la partie chauffée et rempli au delà de fragments de marbre pour diminuer l'espace vide. Le couple était placé au milieu du carbonate. Le tube était chauffé dans un four à température assez constante pour que, dans une expérience prolongée douze heures, la température n'ait monté que de 10° du com-

Digitized by Google

mencement à la fin de l'expérience. Le couple avait été gradué immédiatement avant les expériences au moyen des points d'ébullition du soufre, du sélénium et de la fusion de l'or. On s'est assuré que le couple n'avait pas éprouvé d'altération pendant le cours des expériences, en reprenant immédiatement après le point de fusion de l'or. Le couple avait été enveloppé d'une petite feuille d'or avant d'être placé dans le carbonate, et, une fois la dissociation terminée, la température a été élevée graduellement, de façon à obtenir la fusion de la feuille d'or dans l'appareil même où les expériences venaient d'être faites.

GRADUATION DU COUPLE[1]

	Température de la soudure chaude t degr.	Température de la soudure froide t_0 degr.	Déviations du galvanomètre N millim.
Ebullition du soufre.....	448	28	32,0
— du sélénium.....	665	28	56,0
Fusion de l'or, avant.....	1.045	28	98,0
— après.....	1.045	28	98,5

Ces chiffres montrent que, dans l'intervalle de température considéré, on peut remplacer la courbe représentant les déviations en fonctions des températures par sa tangente dont l'équation est

$$N = -14 + 0{,}11\,(t - t_0),$$

formule empirique qui a servi pour les calculs ultérieurs.

Le tableau suivant donne les résultats définitifs des expériences :

DISSOCIATION DE CaO,CO^2

Galvanomètre N millim.	Soudure froide t_0 degr.	Température t degr.	Pression h millim.
43,5	22,0	547	27
50,2	22,0	610	46
51,5	24,0	625	56
64,6	25,5	740	255
64,8	26,0	745	289
72,0	26,5	810	678
72,2	25,0	812	763
78,0	27,0	865	1.333

1. Les déterminations très précises des points d'ébullition et de fusion faites dans ces dernières années ont conduit à modifier les températures que j'avais

Digitized by Google

Ces pressions et ces températures doivent, comme l'on sait, être reliées par l'équation connue :

$$\log p + \frac{1}{AR}\frac{L}{T} = \text{constante.}$$

En admettant que la chaleur latente de réaction à pression constante L reste invariable dans l'intervalle de température considéré, et en représentant cette équation par une courbe dont les ordonnées sont les logarithmes des pressions et les abscisses les inverses des températures, on doit avoir une droite. Les expériences se placent, en effet, toutes bien régulièrement sur une droite, sauf la première pour laquelle la pression demanderait à être réduite de 10 millimètres. Il y a très vraisemblablement là une erreur d'expérience due à la rentrée de petites quantités de gaz dans le tube en porcelaine. Cette expérience avait duré trois heures, et il est difficile de trouver des tubes qui tiennent plusieurs heures le vide lorsqu'ils sont chauffés au rouge.

L'équation rapportée plus haut permet de calculer la chaleur moléculaire de combinaison $CO^2 + CaO$ dans les conditions de température de l'expérience. On trouve ainsi :

$$L_{750^\circ} = 28^{cal}.$$

Tandis qu'à la température ordinaire

$$L_{15^\circ} = 38^{cal}.$$

L'écart est dans le sens qu'on pouvait prévoir d'après le jeu des chaleurs spécifiques.

La valeur de la chaleur de dissociation ainsi trouvée, 28 calories pour un poids moléculaire d'acide carbonique est d'accord avec une loi que j'ai formulée récemment [1] et qui

employées comme points fixes pour la graduation des couples dans mes expériences sur la dissociation du carbonate de chaux.

Le point de fusion de l'or correspond à la température de 1.062° et non de 1.045°, et le point d'ébullition du soufre est de 445° au lieu de 448°.

Les corrections à faire subir de ce fait à mes déterminations premières sont inférieures à 15° ; elles ne dépassent donc guère l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales. (Août 1903.)

1. *Bull. de la Soc. chim.*, mai 1887.

Digitized by Google

veut que le quotient $\frac{L}{T}$ soit sensiblement constant et renfermé dans les limites 0,021 à 0,026.

On trouve, en effet

$$\frac{28}{273 + 812} = 0{,}025.$$

Ces chiffres montrent que la tension de dissociation est égale à la pression atmosphérique vers 812°. Ce chiffre est notablement inférieur à la température de cuisson rapide que j'avais trouvée égale à 890°. La cuisson industrielle, qui est assez lente, doit se faire à température intermédiaire entre ces deux chiffres. On peut prendre en nombre rond 850°.

MORTIERS HYDRAULIQUES

Les produits hydrauliques se divisent en trois catégories bien tranchées:

Ciments ;
Chaux hydrauliques ;
Mortiers de pouzzolane et chaux grasse.

1° **Ciments.** — Les ciments s'obtiennent en cuisant des mélanges naturels ou artificiels de calcaire et d'argile renfermant au moins 21 0/0 et au plus 27 0/0 d'argile. Mis en morceaux dans l'eau, ils ne s'éteignent pas comme la chaux; mais s'ils ont été finement pulvérisés au préalable, ils font prise et durcissent en se combinant à une partie de l'eau qui a servi à les gâcher et acquièrent, au bout d'un temps suffisamment long, une dureté considérable. Les ciments se divisent en *ciments à prise lente* et *ciments à prise rapide.*

Les premiers sont cuits à une température beaucoup plus élevée que les seconds et suffisante pour les ramollir de telle sorte qu'à leur sortie du four ils se présentent en morceaux scoriacés, compacts, très difficiles à pulvériser. Leur prix de revient est plus élevé ; mais aussi, ce sont de tous les mortiers hydrauliques ceux qui prennent la résistance la plus

Digitized by Google

considérable. La lenteur de leur prise, qui dure quelques heures, facilite beaucoup leur emploi.

2° **Chaux hydrauliques.** — Les chaux hydrauliques s'obtiennent par la cuisson de mélanges naturels ou artificiels de calcaires et d'argile renfermant moins d'argile que les mélanges à ciments. Elles sont caractérisées par la propriété qu'elles ont de s'éteindre comme la chaux, ce qui dispense de les pulvériser mécaniquement avant leur emploi. Elles font prise beaucoup plus lentement et atteignent une dureté moins grande que les ciments. Elles furent employées de toute antiquité, confondues avec les chaux grasses. C'est seulement en 1818 que Vicat reconnut la nature et les propriétés de ces chaux.

3° **Mortiers de pouzzolane.** — Les pouzzolanes sont des corps qui, mêlés à la chaux grasse éteinte, communiquent à celle-ci la propriété de faire prise sous l'eau ; ce sont des composés essentiellement siliceux et dans lesquels la silice est en partie soluble dans la potasse. Les mortiers de pouzzolane ont été inventés par les Romains, qui en ont fait un grand usage, et, depuis eux, ils sont restés jusqu'au commencement de ce siècle, jusqu'aux travaux mémorables de Vicat sur les chaux hydrauliques, les seuls mortiers employés d'une façon régulière pour les travaux à l'eau.

Historique. — Les recherches théoriques sur la constitution des mortiers hydrauliques ont été nombreuses; je les résumerai rapidement en discutant au fur et à mesure la valeur des opinions que je rapporterai.

Smeaton [1], ingénieur anglais, signala, en 1756, la présence d'argile dans les calcaires à chaux hydrauliques; mais cette observation passa inaperçue. Praticien distingué, auteur de travaux importants, il jouissait d'une grande réputation comme ingénieur, mais n'avait aucune autorité comme chimiste.

1. *Opuscules chimiques*, t. II.

Digitized by Google

Quelques années plus tard, le savant suédois Bergmann, ayant analysé le calcaire à chaux hydraulique de Lena, y trouva quelques centièmes de manganèse et attribua à la présence de ce corps les qualités hydrauliques de la chaux. Cette opinion, grâce à l'autorité du nom illustre de son auteur, fut acceptée sans discussion.

Guyton de Morveau[1], cherchant à contrôler les idées de Bergmann, analysa les principales chaux hydrauliques de France; il reconnut que toutes renfermaient de l'argile, mais une seule du manganèse. Il n'en affirma pas moins, sur la foi du chimiste suédois, que le manganèse était la cause de l'hydraulicité des chaux.

Saussure[2] fit le même travail pour les chaux de Suisse et n'en trouva pas qui fussent manganésifères.

Il n'en déclara pas moins, sur la foi de Bergmann et de Guyton de Morveau, que le manganèse était la substance hydraulisante par excellence; mais il ajoute timidement que l'argile peut, dans une certaine limite, remplacer le manganèse tout en lui étant bien inférieure. Il expliqua l'action de l'argile en supposant qu'elle jouait le rôle de pouzzolane, c'est-à-dire qu'après la cuisson du calcaire il reste un mélange de chaux vive et d'argile cuite non combinées; opinion erronée, qui a pourtant été reproduite encore dans ces dernières années et donnée comme nouvelle.

La première observation précise et exacte sur les chaux hydrauliques est due à Collet-Descotils, ingénieur des mines, professeur de chimie à l'Ecole des mines. Il donna, en 1813, dans une note de quelques lignes insérée aux *Annales des mines*[3], l'analyse des calcaires et de la chaux de Senonches et fit observer, à cette occasion, que la silice de la chaux était soluble dans les acides, tandis que celle du calcaire ne l'était pas, ce qui montrait que, pendant la cuisson, il y avait combinaison de la silice et de la chaux. Il attribuait au composé ainsi produit les propriétés hydrauliques de la chaux.

1. Académie de Dijon, 1785.
2. *Voyage dans les Alpes*, t. III, p. 192.
3. *Ann. des mines*, 1813, t. XXXIV, p. 308.

Digitized by Google

C'est quelques années plus tard, en 1818, que Vicat[1] donna son premier mémoire sur les chaux hydrauliques. On sait que c'est à cet ingénieur qu'appartient de beaucoup la plus grande part dans le développement de nos connaissances théoriques et expérimentales sur les mortiers. Secondé par l'intelligente protection de M. Becquey, directeur général des ponts et chaussées et des mines, il se consacra exclusivement à l'étude de cette importante question et réussit à établir la constitution générale des chaux et des ciments hydrauliques, à définir les conditions les plus favorables à leur fabrication et leur emploi ; aussi est-il considéré, à juste titre, comme le créateur de cette industrie qui ne tarda pas à se répandre de la France dans l'Europe entière.

Reprenant l'observation de Smeaton, il montra par de nombreuses analyses que toutes les chaux hydrauliques provenaient de calcaires argileux et que réciproquement tous les calcaires renfermant une proportion convenable d'argile pouvaient servir à la fabrication de chaux hydrauliques. Enfin, il réussit à obtenir des produits hydrauliques artificiels en cuisant des mélanges de chaux et d'argile préparés à l'avance. Il démontra ainsi d'une façon absolue que les propriétés hydrauliques de la chaux étaient dues exclusivement à la présence de l'argile, et réduisit à néant la théorie de Bergmann sur le rôle de l'oxyde de manganèse, théorie qui avait toujours la vogue malgré les nombreux démentis qu'elle avait reçus de l'expérience.

Généralisant l'observation de Collet-Descotils, il montra que les éléments de l'argile formaient avec la chaux des combinaisons qui jouissaient seules de propriétés hydrauliques. Enfin, il reconnut, par de nombreuses expériences analytiques et synthétiques, que des deux éléments de l'argile la silice jouait le rôle prépondérant, sinon exclusif, dans le durcissement des mortiers.

Toutes ces conclusions ont été pleinement confirmées par les recherches postérieures, et même il n'y a pas été ajouté grand'chose. Ces résultats, tout incomplets qu'ils soient,

1. *Recherches expérimentales sur les mortiers en* 1818.

Digitized by Google

résument encore à bien peu de chose près tout ce que nous savons sur la constitution des mortiers hydrauliques.

Aussitôt la publication des recherches de Vicat, Berthier[1] répéta, avec la précision qui lui était habituelle, la plupart des expériences de son devancier et en confirma l'exactitude. Il essaya de plus de déterminer la composition du silicate de chaux qui se formait pendant la cuisson en calcinant au laboratoire des mélanges de SiO^2 et CaO et utilisant la solubilité de la chaux combinée à la silice. Cette méthode, qui a été employée depuis à plusieurs reprises, ne peut donner aucun résultat exact; elle a conduit à attribuer au silicate de chaux trois formules différentes :

Berthier	SiO^3,CaO
Rivot	$SiO^3,3CaO$
M. Landrin	$SiO^3,2CaO$ [2]

Cette méthode est fautive pour les trois motifs suivants :

1° Il est impossible, par une cuisson de quelques heures au laboratoire, d'obtenir la combinaison intégrale de la silice et de la chaux, corps infusibles et donnant des composés également infusibles, si la chaux est en proportion un peu forte ;

2° Les silicates basiques de chaux anhydres sont partiellement décomposés par l'eau avec mise en liberté de chaux ; cette méthode permettrait donc au plus de déterminer la formule du silicate hydraté ;

3° Les silicates de chaux hydratés eux-mêmes sont complètement décomposés par un excès d'eau suffisant, de telle sorte qu'ils donnent à l'analyse une composition variable suivant la durée des lavages.

Je démontrerai plus loin chacune de ces affirmations.

Après Berthier, Rivot[3], qui lui succéda comme professeur de docimasie à l'École des mines, fit sur ce même sujet des recherches étendues, d'où il crut pouvoir conclure qu'il se

1. *Ann. des mines*, 1822, 1re série, t. VIII, p. 483.
2. On reconnaît à première vue dans ces formules l'influence directe de la formule SiO^3 attribuée autrefois à la silice.
3. *Ann. des mines*, 5e série, t. IX, p. 505.

Digitized by Google

forme, pendant la cuisson des ciments, les deux composés :

$$SiO^3,3CaO \quad \text{et} \quad Al^2O^3,3CaO.$$

La prise résulterait ensuite, comme pour le plâtre, de la simple hydratation de ces corps pour former les composés :

$$SiO^3,3CaO,6H^2O \quad \text{et} \quad Al^2O^3,3CaO,6H^2O.$$

Cette théorie est celle qui est la plus en faveur aujourd'hui et qui est généralement enseignée; elle n'est pourtant en réalité qu'une simple hypothèse qui doit son succès au nom de son auteur beaucoup plus qu'aux preuves expérimentales sur lesquelles elle est appuyée.

La méthode suivie par ce savant est celle de Berthier, c'est-à-dire la détermination de la chaux libre par dissolution; seulement il l'a appliquée à des ciments réels, soit cuits, soit ayant fait prise et depuis longtemps et non à des produits de laboratoire. Il évitait ainsi l'inconvénient d'opérer sur des composés incomplètement formés et ne présentant peut-être aucune des propriétés des véritables ciments; mais il se trouvait, d'autre part, en présence de difficultés bien plus considérables provenant de la présence du grand nombre des corps différents qui se trouvent toujours dans les argiles et les calcaires qu'emploie l'industrie.

Ces expériences ne peuvent être concluantes pour les raisons que j'ai déjà données, décomposition partielle et progressive des silicates par l'eau. Elles sont de plus fautives en ce que Rivot a admis que l'oxyde de fer était simplement un corps inerte, tandis qu'en réalité il joue le rôle d'acide et est combiné à une quantité importante de chaux. Enfin, les résultats des analyses des silicates de chaux ne sont pas très concordants, ce qui ne peut surprendre, étant donné que les expériences ont porté principalement sur des blocs de béton immergés depuis longtemps dans le port de Marseille, et qu'il fallait, pour avoir la composition du silicate, distinguer dans l'analyse brute des mortiers ce qui appartenait au sable plus ou moins calcaire employé comme gangue, ce qui provenait des altérations dues à l'eau de mer, et enfin à la chaux libre.

Digitized by Google

Fremy[1], prenant pour point de départ les travaux de Rivot, a cherché à vérifier synthétiquement l'exactitude d'une théorie qui reposait exclusivement sur l'emploi de la méthode analytique. Il échoua complètement dans la reproduction du silicate de chaux faisant prise au contact de l'eau, mais réussit, au contraire, avec l'aluminate de chaux. Il fut ainsi amené à attribuer une influence prépondérante à l'alumine dans le durcissement des mortiers hydrauliques. Cette théorie fut contestée très vivement; on lui opposa ce fait que les meilleures chaux hydrauliques de France (celles du Teil, de Senonches, de Paviers) ne renferment pour ainsi dire pas d'alumine, à peine 2 0/0. Dans un second travail sur le même sujet, M. Fremy réussit à obtenir des silicates de chaux faisant prise non pas au contact de l'eau, mais en présence d'un excès de chaux, c'est-à-dire se comportant comme de véritables pouzzolanes, et il en conclut que la silice dans les ciments devait former de semblables silicates qui, se trouvant en présence d'un excès de chaux libre, réagissent mutuellement par voie humide.

M. Fremy a donc montré que les aluminates de chaux font prise, que certains silicates de chaux jouent le rôle de pouzzolanes; ce sont là des faits très intéressants en eux-mêmes, dont il est impossible de ne pas tenir compte dans une étude sur les produits hydrauliques et sur lesquels j'aurai l'occasion de revenir. Mais il n'a prouvé en aucune façon par ces expériences que de semblables réactions soient les seules qui se produisent dans les ciments, ni même qu'elles s'y produisent aucunement.

Enfin je rappellerai, pour mémoire, les publications récentes de M. Landrin et de M. Merceron, sur le même sujet.

M. Landrin[2], dans l'espace d'une année, a proposé trois théories différentes du durcissement des mortiers. L'une n'est que la reproduction de celle de Saussure : l'argile se comporterait simplement comme une pouzzolane. Dans la seconde, le durcissement est attribué à l'hydratation d'un prétendu

1. *Comptes rendus*, 1865, t. LX, p. 993.
2. *Comptes rendus*, t. XCVI, p. 156 et 1229; t. XCVIII, p. 1053.

Digitized by Google

silicate de chaux, le *pouzzo-portland*, $3SiO^2,4CaO$. La troisième théorie, au contraire, invoque l'action de l'acide carbonique sur les silicates mono et dicalciques.

M. Merceron[1] a proposé une théorie toute particulière qui attribue le durcissement à la dessiccation de l'argile sous l'influence de la chaleur dégagée par l'hydratation de la chaux.

Il résulte de cet historique sommaire que les seuls faits établis d'une façon certaine sont :

La production, pendant la cuisson des ciments et des chaux hydrauliques, de combinaisons de la chaux avec la silice et probablement l'alumine, qui possèdent la propriété de durcir au contact de l'eau sans que l'on sache rien de précis sur la nature de ces combinaisons, ni sur l'action de l'eau.

Si j'insiste sur le peu de résultats obtenus par des savants éminents, c'est pour montrer la difficulté de cette étude et m'excuser de publier un travail qui ne permet pas de formuler sur ce sujet des conclusions aussi complètes que je l'aurais voulu. Je n'ai pas la prétention d'avoir résolu complètement le problème que j'ai abordé ; j'espère seulement avoir fait connaître un assez grand nombre de faits nouveaux, qui pourront servir de matériaux utiles pour établir un jour la théorie complète des mortiers hydrauliques.

En commençant mes recherches sur les ciments, je me suis laissé guider par l'idée préconçue que tous les phénomènes, dont ces produits sont le siège, sont d'ordre purement chimique, c'est-à-dire résultent des réactions mutuelles de composés définis donnant naissance à d'autres composés définis. Ces composés peuvent se mêler en proportions variables et être difficiles à séparer les uns des autres ; mais leur existence n'en est pas moins certaine, et on doit arriver par leur connaissance exacte à donner la théorie complète du durcissement des mortiers hydrauliques, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir aucune force mystérieuse, telle que l'affinité capillaire ou toute autre.

Dans cet ordre d'idées, la marche à suivre est de commen-

1. *Association française*, Grenoble, 1885.

Digitized by Google

cer par étudier, au point de vue chimique et minéralogique, les diverses combinaisons de la chaux avec la silice, l'alumine, etc., déterminer leurs caractères et ensuite chercher à reconnaître la présence des uns et des autres dans les ciments et les chaux hydrauliques.

ÉTUDE SYNTHÉTIQUE DES SELS CALCAIRES

CHAUX

CaO. — La chaux anhydre s'obtient par calcination du carbonate de chaux, entre 800 et 900°, ou de l'azotate de chaux au rouge sombre. Sa propriété essentielle est de se combiner directement à l'eau en dégageant une grande quantité de chaleur et en s'*éteignant*, c'est-à-dire en se gonflant, se fissurant et se réduisant finalement en une poussière impalpable. Cette propriété joue un grand rôle dans les mortiers hydrauliques dont elle produit la pulvérisation sans aucune dépense de force mécanique; elle amène souvent, d'autre part, la destruction des maçonneries dans lesquelles on a employé des produits renfermant de la chaux libre non éteinte. Il est donc très important de rappeler ici les conditions qui rendent cette extinction plus ou moins énergique.

L'eau à l'état de vapeur ou plus exactement l'air humide donne un foisonnement beaucoup plus considérable que l'eau liquide; mais la rapidité de l'extinction est moindre avec l'eau à l'état de vapeur, par suite de la nécessité d'un renouvellement progressif de la vapeur absorbée.

Certains produits qui font prise sans gonfler au contact de l'eau limpide s'éteignent sous l'action de l'air humide; d'autres, au contraire, restent inaltérés dans les mêmes conditions.

L'élévation de température augmente d'une façon énorme la rapidité de l'extinction et la grandeur du foisonnement. Des produits qui ne renferment que peu de chaux libre et ne donneraient à froid qu'un gonflement insignifiant, se fissurent dans tous les sens quand on les fait prendre dans l'eau chaude.

Digitized by Google

La compacité de la chaux, qui modifie l'étendue des surfaces de contact avec l'eau, exerce une très grande influence sur la rapidité de l'extinction. La chaux cuite rapidement au-dessous de 1.000° s'éteint instantanément quand on vient à la plonger dans l'eau. Chauffée au blanc, elle mettra plusieurs minutes à s'éteindre. Enfin la chaux d'azotate fortement calcinée met des heures et même des jours à s'éteindre.

Le mélange *homogène*[1] des matières étrangères à la chaux diminue cette propriété d'une façon considérable. On a remarqué depuis longtemps que les calcaires impurs donnent des chaux difficiles à éteindre et que l'on appelle chaux *maigres*. On obtient très facilement des produits semblables au laboratoire en fondant ensemble la chaux vive avec une petite quantité de chlorure de calcium, d'aluminate de chaux. Pour des mélanges en proportions convenables, les produits font prise avec l'eau froide, s'éteignent à l'eau chaude et à l'air humide. Souvent la prise à l'eau froide est suivie à la longue d'une extinction qui amène la désagrégation de la masse solidifiée. Ce sont les chaux limites de Vicat. Les chaux magnésiennes peuvent être prises comme un exemple très instructif de ce genre de phénomène. Les dolomies, carbonate double de chaux et de magnésie, donnent par la cuisson normale des chaux maigres d'une extinction difficile, mais qui ne sont jamais susceptibles de faire prise. En les cuisant à une température supérieure à celle de fusion du fer, comme cela se fait dans la fabrication du revêtement des cornues pour bessemer basique, on obtient une roche cristalline et compacte formée par la juxtaposition de cristaux d'une combinaison ou d'un mélange isomorphe de chaux et de magnésie. Finement pulvérisé et gâché avec de l'eau froide, ce produit fait prise comme un ciment; mis, au contraire, en présence d'air et de vapeur d'eau à la température de 300°, il s'éteint rapidement. Abandonné à l'air à la température ordinaire, son extinction ne commence à se manifester qu'au bout d'une année et continue ensuite pendant des années sans arriver à un terme. J'ai

1. J'entends par mélange *homogène* celui qui se produit dans la dissolution, les mélanges isomorphes, les verres.

Digitized by Google

ainsi dans mon laboratoire, depuis six ans, un fragment gros comme le poing de cette chaux magnésienne surcuite qui n'est encore effritée que sur 1 centimètre d'épaisseur. La lenteur avec laquelle se produit cette extinction est importante à retenir au point de vue de l'étude de la destruction lente des ciments à l'air.

$CaOH^2O$. — L'hydrate de chaux est un des hydrates les plus stables que l'on connaisse; quand on le chauffe rapidement, sa température stationnaire de décomposition se fixe entre 530 et 540°; sa tension de dissociation, d'après les expériences que j'ai faites, n'atteint une atmosphère que vers 400°. A 360°, elle n'est encore que de 100 millimètres de mercure. Au-dessous de 100°, elle est un infiniment petit qui échappe à tous nos procédés d'observation. Aussi l'hydrate de chaux peut-il se conserver indéfiniment dans l'air sec à la température ordinaire et même au-dessus de 100° sans s'effleurir. Il n'est que très lentement attaqué à la température ordinaire par l'acide carbonique; sa dissolution, au contraire, absorbe très rapidement ce gaz.

On sait que la solubilité de ce corps dans l'eau est de $1^{gr},3$ par litre; c'est, comme nous le verrons, le plus soluble de tous les composés calcaires qui puissent se former dans les ciments.

Silicates de chaux simples. Silicates anhydres. — SiO^2,CaO. — Ce silicate est connu depuis longtemps; il existe dans la nature, où il a été appelé wollastonite; il a été reproduit à diverses reprises au laboratoire.

Je l'ai préparé en fondant dans un creuset brasqué un mélange de silice et de chaux en proportions convenables. On obtient une masse très dure, à cassure cristalline, remplie de cavités. Examinée en lame mince au microscope polarisant, on reconnaît que les cristaux se présentent en lamelles minces et larges qui, vues par leur tranche, présentent une double réfraction très énergique, et, au contraire, vues par leur épaisseur, une double réfraction très faible, sinon nulle.

Digitized by Google

Ce silicate finement pulvérisé et mis en digestion à froid, pendant plusieurs jours, dans de l'eau pure, dans des dissolutions de sels ammoniacaux ou dans de l'eau de chaux, n'éprouve aucune espèce d'altération, ce qui montre qu'il ne peut jouer aucun rôle dans le durcissement normal des ciments. Il est rapidement attaqué par des acides forts avec production de silice en gelée; il est lentement attaqué par des acides faibles, tel que l'acide carbonique. Gâché avec de l'eau chargée d'acide carbonique, et abandonné dans une atmosphère d'acide carbonique, il fait complètement prise. Ce fait a également été observé par M. Landrin et a été le point de départ d'une de ses théories sur la prise des ciments.

$SiO^2,2CaO$. — Le composé correspondant à cette formule doit appartenir à la famille des péridots; il n'existe pas dans la nature et n'a pas jusqu'ici été obtenu au laboratoire.

Je l'ai produit par fusion directe d'un mélange en proportion convenable de silice et de chaux; la température nécessaire pour obtenir la fusion est voisine de la température de fusion de fer doux. On obtient ainsi un culot qui, retiré tout chaud du creuset, est compact, très dur et ne se laisse que difficilement casser au marteau.

En laissant au contraire refroidir le creuset avant de l'ouvrir, on ne trouve plus qu'une masse blanche, pulvérulente, d'aspect identique à celui du mélange mis en expérience. La combinaison n'en est pas moins complète, car l'action des acides donne immédiatement un dépôt de silice en gelée. C'est qu'il se passe là, pendant le refroidissement, un phénomène très intéressant que l'on peut suivre en abandonnant à l'air le culot retiré tout chaud du creuset. On voit la masse, absolument compacte au début, se fendiller peu à peu, se gonfler, se désagréger progressivement et se réduire finalement en une poussière blanche analogue comme aspect à la chaux éteinte. Examinée au microscope, cette poussière est formée de fragments prismatiques à double réfraction faible s'éteignant suivant leur plus grande longueur et présentant parfois de fines stries suivant cette direction.

Ce phénomène de pulvérisation spontanée est connu depuis

Digitized by Google

longtemps dans la métallurgie du fer; on l'observe avec tous les laitiers de hauts fourneaux suffisamment calcaires. Jusqu'ici on avait attribué cette pulvérisation à l'action de l'humidité atmosphérique, qui amènerait une extinction des laitiers par hydratation, comme elle le fait avec la chaux vive. Le même phénomène s'observe encore dans la fabrication des ciments portlands; on voit fréquemment des morceaux de ciments cuits, retirés encore chauds du four, se pulvériser au bout d'un certain temps. Cette transformation serait accompagnée d'un dégagement de chaleur, rendu manifeste, la nuit, par une nouvelle incandescence des matières déjà refroidies. La valeur de cette poussière comme ciment est assez faible; aussi sa production est une cause de déchet important dans la fabrication. L'étude de cette question présente donc un intérêt direct au point de vue qui m'occupe ici.

J'ai commencé par m'assurer que cette propriété appartient au silicate $SiO^2,2CaO$ et à lui seul, que, par conséquent, la pulvérisation spontanée dans les ciments et les laitiers est un indice certain de la présence de ce composé. En faisant varier dans les mélanges soumis à la fusion les proportions relatives de silice et de chaux, on constate que la pulvérisation est d'autant plus lente et plus incomplète que l'on s'écarte davantage de la composition répondant à la formule ci-dessus. Le mélange $SiO^2 + 1,5CaO$ donne des fragments non pulvérisés assez volumineux pour qu'on puisse les tailler en lames minces. Des plages très brillantes à double réfraction très énergique indiquent la présence de wollastonite. Cela montre en passant que le pouzzo-portland de M. Landrin n'existe pas comme produit défini et n'est qu'un mélange des deux silicates SiO^2,CaO et $SiO^2,2CaO$, qui conservent chacun leurs propriétés individuelles. En remplaçant une partie de la chaux par la magnésie dans le composé $SiO^2,2CaO$, on diminue encore sa pulvérisation. Pour équivalents égaux de chaux et de magnésie, on obtient un culot qui reste absolument compact, dur et nettement cristallisé, c'est la monticellite SiO^2,CaO,MgO. L'addition d'alumine et d'oxyde de fer diminue également la pulvérisation ; c'est ainsi que les laitiers de hauts fourneaux mettent souvent plusieurs

Digitized by Google

jours à se désagréger et ne donnent parfois qu'un sable grossier bien différent de la farine impalpable produite par le péridot calcaire pur.

Quelle est la cause de la pulvérisation spontanée de ces silicates bicalciques? y a-t-il moyen de rattacher ce phénomène à quelque autre fait plus simple et plus général ? L'hydratation, sous l'influence de la vapeur d'eau atmosphérique, doit être éliminée de prime abord ; le silicate de chaux en question est inaltérable par l'eau. L'air est également sans action, car le culot fondu plongé encore chaud sous le mercure se désagrège de la même façon. J'avais supposé un moment qu'il pouvait se former à haute température un composé instable à froid dont la décomposition amènerait la désagrégation. D'après cette hypothèse, de la chaux aurait dû être mise en liberté, et on aurait pu reconnaître sa présence en la dissolvant dans l'eau ; mais l'expérience n'a pas justifié davantage cette prévision.

Une observation fortuite m'a mis sur la voie de l'explication que j'avais cherchée en vain. Me proposant de préparer par fusion du sulfate de potasse cristallisé, dont M. Mallard étudiait alors le dimorphisme, je me suis aperçu que ce sel, après sa solidification, conservait tant qu'il était chaud une grande dureté comparable à celle des cristaux produits par dissolution ; mais, une fois complètement refroidi, il devient tellement friable qu'une simple pression des doigts suffit pour le réduire en poussière. Les petits fragments pulvérulents observés au microscope se présentent sous forme de lamelles finement striées qui se sont séparées les unes des autres suivant un plan de clivage perpendiculaire à l'axe. Le phénomène est donc de tout point comparable à celui que présente le silicate de chaux. Dans le cas du sulfate de potasse, il se produit au rouge naissant, d'après les recherches de M. Mallard, une transformation dimorphique réversible extrêmement nette qui est accompagnée de macles nombreuses. Ces macles amènent en contact des plans réticulaires différents, dont le voisinage détermine des tensions moléculaires internes qui s'augmentent pendant le refroidissement par suite de l'inégalité des coefficients de dilatation. On conçoit que ces tensions puissent amener la désagrégation de

Digitized by Google

cristaux présentant des clivages suffisamment faciles. Si réellement la transformation dimorphique d'un corps solide peut être une cause de désagrégation, on devra en trouver d'autres exemples parmi les cas si nombreux de dimorphisme aujourd'hui connus. Il suffit de citer la litharge, qui se présente habituellement sous forme d'écailles obtenues par le refroidissement lent de l'oxyde de plomb fondu. Cet oxyde est dimorphe ; à chaud, la variété stable est jaune, c'est le *massicot ;* à froid, la variété stable est rouge, c'est la *litharge*. Le passage du corps d'un de ces états à l'autre pendant le refroidissement amène sa désagrégation. Mais c'est avec le sulfate double de cuivre et de potasse anhydre que ce phénomène est le plus marqué. La pulvérisation se produit au-dessous de 100°, ce qui la rend facilement observable.

Au point de vue des propriétés chimiques, le silicate $SiO^2,2CaO$ se distingue du précédent par la facilité avec laquelle les sels ammoniacaux le décomposent à chaud ou à froid en solution concentrée ou étendue. L'action des acides, comme de juste, est plus rapide encore ; la décomposition par l'acide carbonique et la prise qui en résulte sont beaucoup plus promptes qu'avec la wollastonite, mais l'eau reste toujours sans action tant à froid qu'à chaud ; elle ne peut ni hydrater directement ni décomposer ce silicate. Dans les expériences prolongées pendant un mois, la quantité de chaux dissoute par l'eau était assez faible pour ne donner qu'un léger louche avec l'oxalate d'ammoniaque. Enfin, j'ai vérifié que ce composé gâché avec de l'eau ne faisait pas prise. Après six mois, un échantillon de pâte enfermée dans un tube à l'abri de l'acide carbonique s'effritait immédiatement par une simple pression des doigts. Je ne voudrais pas cependant affirmer qu'au bout d'un temps très long l'eau ne finisse par exercer une certaine action, car on sait que tous les silicates, même les plus acides, se laissent lentement décomposer par l'eau. Ces expériences suffisent néanmoins pour établir que le silicate dicalcique $SiO^2,2CaO$ ne peut jouer, dans le durcissement des ciments, qu'un rôle tout à fait secondaire; sinon complètement nul.

Digitized by Google

SiO^3,3CaO. — On ne connaît pas de silicate de protoxyde tribasique, cependant quelques analyses de grappiers de chaux hydrauliques siliceuses m'avaient conduit à prévoir l'existence d'un silicate répondant à la formule donnée ci-dessus. Mais, pendant longtemps, toutes mes tentatives de reproduction synthétique restèrent infructueuses. La calcination d'un mélange de silice et de chaux ne donne jamais qu'un mélange de silicate de chaux et de chaux libre. Cette dernière se reconnaît au dégagement rapide de chaleur et à l'extinction produite par l'action de l'eau. Mais après extinction, la masse pulvérulente gâchée avec l'eau fait prise plus ou moins lentement, se comportant ainsi comme une véritable chaux hydraulique. Cela semble indiquer que, parmi les silicates obtenus, il en est qui diffèrent des silicates précédemment étudiés. Mais cet indice est trop faible pour en tirer aucune conclusion.

J'ai pensé obtenir de meilleurs résultats en me rapprochant des conditions pratiques de la fabrication des ciments, c'est-à-dire en me servant d'un fondant pour faciliter la réaction de la silice et de la chaux. Le chlorure de calcium était tout indiqué par sa grande fusibilité et sa solubilité dans l'eau et l'alcool, qui devaient permettre sa séparation facile des cristaux. En opérant en présence d'un excès de chlorure de calcium, j'ai obtenu de très jolis cristaux inaltérables dans l'alcool, mais très altérables dans l'eau ; ce devaient donc être les cristaux des ciments. L'analyse chimique m'a montré qu'il n'en était rien ; j'avais affaire à un chlorosilicate de chaux :

$$SiO^2,2CaO,CaCl^2.$$

ANALYSE CHIMIQUE

	Trouvé	Calculé
SiO^2	20,5	21,2
CaO	59,6	59,3
Cl	25,4	25,4
	105,5	105,7
A déduire O éq. à Cl	5,7	5,7

J'ai déterminé quelques propriétés physiques de ce composé.

Densité	=	2,77
Point de fusion, voisin de		800°
Chaleur moléculaire de dissolution dans HCl étendu	=	36^{cal}

Digitized by Google

M. Mallard a bien voulu faire les déterminations des cristaux. Ils appartiennent au système orthorhombique et présentent les formes simples :

$$m = 110, \quad g_1 = 100, \quad e_1 = 101.$$

Il existe un clivage très net parallèle à h_1 et un moins net parallèle à g_1 :

$$a : b : h = 1 : 0{,}726 : 0{,}287.$$

Double réfraction énergique. Plan des axes g_1. Bissectrice négative perpendiculaire à h_1; angle des axes dans l'air 25° environ;

$$\rho > v.$$

Le fluorure de calcium employé comme fondant à la place du chlorure n'a pas été satisfaisant; le culot refroidi s'est toujours pulvérisé, caractère qui indique la présence de :

$$SiO^2,2CaO.$$

Un grand nombre d'essais poursuivis dans la même voie restèrent infructueux. Je me trouvais donc toujours au point où s'était arrêté M. Fremy : impossibilité d'obtenir au laboratoire un silicate de chaux défini faisant prise par l'action directe de l'eau[1].

J'eus l'idée alors de partir du chlorosilicate de chaux précédemment obtenu et de le décomposer par la vapeur d'eau à une température supérieure à 450°, température normale de dissociation de l'hydrate de chaux. J'obtins en effet la réaction :

$$SiO^2,2CaO,CaCl^2 + H^2O = SiO^2,3CaO + HCl.$$

La décomposition est très lente et reste superficielle; il faut pulvériser à plusieurs reprises la masse pour obtenir l'élimi-

1. M. Newberry est parvenu à préparer directement ce corps par fusion de ses éléments au chalumeau oxhydrique, et il a obtenu une matière possédant toutes les qualités d'un bon ciment portland (août 1903).

Digitized by Google

nation à peu près complète du chlore. Le produit le plus pur ainsi préparé avait pour composition :

	Observé	Calculé
SiO^2 (par différence)	26,7	26,3
CaO^2 (essai alcalimétrique)	72,1	73,7
CaCl (essai à l'argent)	1,2	»
	100,0	100,0

C'est une masse pulvérulente ne présentant évidemment aucune trace de cristallisation; il n'est donc pas possible d'établir par des caractères fixes si l'on a réellement affaire à un composé défini, et ensuite s'il est identique aux cristaux des ciments. Mais, en pulvérisant cette masse finement, la gâchant avec de l'eau et la mettant à durcir dans l'eau bouillante, on obtient, au bout de huit jours, des briquettes comparables par leur dureté à celle des ciments et ne présentant aucune trace de gonflement ni de fendillement. Cette absence de gonflement est l'indice certain de l'absence de chaux libre : lorsqu'en effet à un ciment de bonne qualité ne gonflant pas dans l'eau chaude on ajoute seulement 1 0/0 de chaux libre fortement calcinée, on observe dans les mêmes conditions un fendillement considérable et un gonflement de volume d'environ 10 0/0. Ce caractère, joint à la propriété de faire prise que ne possède aucun des silicates inférieurs, montre bien que l'on a affaire à une combinaison et non à un simple mélange dont les propriétés seraient simplement la somme de celles des corps mêlés.

Je laisse de côté ici la question théorique de savoir si c'est là une combinaison à proportion définie, ou une combinaison à proportion variable comme le sont les mélanges isomorphes.

Verres siliceux. — La fusion des mélanges de silice et de chaux renfermant moins de 1 équivalent de chaux pour 1 de silice donne des verres, c'est-à-dire des mélanges homogènes ou dissolutions mutuelles de silice et de silicate de chaux. Les cristaux de wollastonite deviennent de plus en plus rares et informes à mesure que la proportion de silice augmente. Ils ont à peu près complètement disparu pour le mélange : SiO^2, 0,5CaO. Ces verres sont inattaquables par l'eau et de moins en moins

Digitized by Google

attaquables par les acides à mesure qu'ils deviennent plus siliceux. Les alcalis les attaquent lentement; ils peuvent jouer avec la chaux le rôle de pouzzolanes, assez médiocres, du reste, se comportant ainsi comme toutes les matières siliceuses renfermant de la silice libre. La présence d'une petite quantité d'alcalis augmente considérablement la grandeur de leur action pouzzolanique. Ce doivent être là les silicates pouzzolaniques obtenus par M. Fremy.

Silicate de chaux hydraté, $SiO^2, CaO, 2,5H^2O$. — Le silicate de chaux hydraté ne peut s'obtenir à l'état de pureté par l'hydratation des silicates anhydres, puisqu'ils sont les uns complètement inaltérables dans l'eau, les autres seulement très lentement altérables. Mais on peut suivre le procédé indiqué par Guyton de Morveau, au commencement de ce siècle : précipiter un silicate alcalin par un sel de chaux, ou faire réagir sur la silice hydratée l'hydrate de chaux. Le précipité ainsi obtenu est amorphe et ne paraît pas présenter de composition définie. Suivant les proportions relatives de chaux et de silice, on peut obtenir depuis $SiO^2, 0,1CaO$ jusqu'à près de $SiO^2,2CaO$. En opérant en présence d'un excès de chaux, la composition du précipité, moins variable, l'est encore, puisqu'on a pu lui attribuer les formules différentes qui suivent :

SiO^3,CaO	ou	$3SiO^2,2CaO$	Berthier;
$SiO^3,2CaO$	ou	$3SiO^2,4CaO$	M. Landrin;
$SiO^3,3CaO$	ou	$SiO^2,2CaO$	Rivot.

Pour préparer ce corps à l'état de pureté, j'ai précipité une dissolution colloïdale de silice par un excès d'eau de chaux; le précipité formé est tellement volumineux qu'après dépôt complet, 1 gramme de ce corps occupe encore un volume de 2 litres. Les lavages sont ainsi rendus très longs, mais je me suis aperçu de plus que les lavages le décomposaient et lui enlevaient de la chaux. On arrive, en employant un volume d'eau suffisant, à obtenir un résidu de silice à peu près pur; mais la totalité de la silice ne reste pas à la fin de l'opération, une partie disparaît dans les lavages, comme cela a lieu pour le silicate de baryte.

Digitized by Google

Il était intéressant d'étudier cette décomposition du silicate par l'eau, tant au point de vue de la détermination de sa composition qu'au point de vue des conséquences qui pouvaient en résulter pour la destruction des ciments par l'eau. Un certain poids du silicate hydraté fut mis en suspension dans de l'eau de chaux presque saturée; après dépôt, la moitié de la liqueur fut enlevée, analysée, remplacée par de l'eau pure, et la même opération fut renouvelée un certain nombre de fois. Le tableau ci-joint donne les résultats de l'expérience :

Quantités totales de chaux enlevée	Quantités de chaux existant en dissolution dans 1 litre de liqueur
0gr,00	1gr,00
0 50	0 51
0 755	0 27
0 89	0 14
0 955	0 085
0 99	0 065
1 03	0 053
1 07	0 052

On voit que le titre de la dissolution décroît d'abord proportionnellement au volume d'eau ajouté, ou à très peu près, cela indique que la quantité de chaux cédée à l'eau de lavage par le précipité est sensiblement nulle. Mais, lorsque la teneur en chaux des eaux de lavage est tombée à 0gr,052 par litre, le phénomène change d'allure. L'addition des nouvelles quantités d'eau ne change plus la teneur en chaux de la liqueur, qui reste fixée à 0gr,052 par litre. Le silicate cède sa chaux à l'eau jusqu'à un titre constant, se conformant ainsi aux lois générales de la décomposition des sels par l'eau.

Pour faire l'analyse d'un silicate de chaux défini, il est donc nécessaire de ne pas pousser les lavages au delà de la limite indiquée ci-dessus. Au-dessus de cette limite, il semblerait que l'on doive trouver au précipité une composition constante; mais il n'en est rien. En présence d'eau de chaux saturée et après un contact de six mois, la composition du précipité se rapproche de celle qu'indique la formule :

$$SiO^2, 1,7CaO, Aq,$$

tandis qu'au premier moment de la précipitation en présence

Digitized by Google

d'une liqueur appauvrie en chaux par le fait même de la précipitation, on se rapprocherait de la formule :

$$SiO^2, 1,3CaO, Aq.$$

Enfin, en lavant le précipité, et s'arrêtant à une teneur en chaux de la liqueur un peu supérieure à celle pour laquelle commence la décomposition normale, on arrive au produit :

$$SiO^2, 1,1CaO, Aq.$$

Ces faits me conduisent à admettre que la composition normale du silicate de chaux hydraté est comme pour le silicate de baryte :

$$SiO^2,CaO,Aq$$ [1].

La chaux en excès serait fixée par un phénomène d'entraînement superficiel bien connu pour les précipités chimiques très divisés, semblable à l'entraînement de la chaux par les précipités d'alumine et d'oxyde de fer, du sulfate de potasse par le sulfate de baryte, etc. La quantité de chaux ainsi entraînée croît nécessairement avec la concentration des liqueurs.

L'analyse du précipité lavé m'a donné pour résultats :

	Analyse	Équivalents
SiO^2	36,4	1,21
CaO	35,7	1,28
H^2O	27,0	3,00
	99,1	

ce qui conduit, en déduisant 1/15 d'équivalent de CaO,HO, à la formule :

$$SiO^2, CaO, 2,5HO,$$

1. On attribue assez généralement, aujourd'hui, au silicate hydraté qui se forme pendant la prise des ciments, la formule

$$SiO^2,2CaO,Aq.$$

Mais c'est là une simple affaire d'interprétation. Les déterminations expérimentales faites sur la composition de ce corps sont toutes d'accord avec les miennes, c'est-à-dire que l'on trouve toujours un peu moins de 2 équivalents de chaux pour 1 de silice. Le nombre trouvé étant plus voisin de 2 que de 1, on choisit souvent le plus grand de ces deux nombres ; mais je persiste à penser que les arguments tirés de la dissociation progressive du silicate par l'eau sont toujours valables et prouvent qu'un excès de chaux est fixé autrement qu'à l'état de combinaison définie. (Août 1903.)

Digitized by Google

que je considère comme le seul silicate de chaux hydraté et défini pouvant se former en présence de l'eau et d'un excès de chaux. La formation de ces sels dégage pour une molécule de silice :

$$SiO^2 \text{ colloïdale} + CaO \text{ dissoute} = 12^{cal}.$$

Aluminates de chaux. — Les aluminates définis peu nombreux qui ont été étudiés jusqu'ici montrent bien nettement que l'alumine est un acide polybasique. On connaît plusieurs composés de la forme Al^2O^3,MO; la réaction de l'alumine sur le carbonate de soude donne, comme l'a montré M. Mallard, un composé de même formule Al^2O^3,Na^2O. En présence de l'eau, l'alumine et la baryte donnent, d'après H. Sainte-Claire Deville, le composé $2Al^2O^3,3BaO,Aq$. Enfin, M. Fremy a montré que la dissolution d'aluminate de potasse laisse déposer des cristaux ayant pour formule : $Al^2O^3,3K^2O,Aq$.

Il était donc bien probable *a priori* qu'il devait exister plusieurs aluminates de chaux. J'en ai reconnu, en effet, au moins trois différents.

Al^2O^3,CaO. — Pour étudier les aluminates anhydres, j'ai fait fondre des mélanges d'alumine et de chaux en proportions variables; les culots obtenus taillés en lames minces ont été examinés au microscope polarisant.

L'aluminate monocalcique correspondant au spinelle est à peine fusible, d'une très grande dureté et cristallise dans le système cubique. Réduit en poudre fine et gâché avec de l'eau, il fait rapidement prise; mis en suspension dans un grand excès d'eau, il laisse dissoudre de l'alumine et de la chaux. Je reviendrai avec plus de détails sur cette action de l'eau à propos de l'aluminate suivant, qui se comporte d'une façon analogue.

$2Al^2O^3,3CaO$. — En fondant un mélange contenant, pour 1 équivalent d'alumine, 1,5 à 2 équivalents de chaux, on obtient un culot assez facilement fusible, très dur, qui, taillé en lames minces, laisse voir des cristaux à double réfraction très énergique, appartenant au système orthorhombique (*fig.* 5, p. 54). On est donc en présence d'un nouvel aluminate défini,

Digitized by Google

différent du précédent. Malheureusement les culots fondus ne sont jamais totalement cristallisés, même après recuit; il reste toujours une partie vitreuse, ce qui laisse subsister une petite incertitude sur la composition exacte de l'aluminate défini cristallisé; la formule $Al^2O^3,2CaO$ pourrait aussi bien être adoptée. Je me suis laissé guider pour le choix de la formule par celle de l'aluminate de baryte.

Cet aluminate de chaux, finement pulvérisé, gâché avec de l'eau, fait prise avec une rapidité comparable à celle du plâtre; mais les hydrates ainsi formés sont peu stables, car la masse chauffée à 100° en présence de l'eau se désagrège et finit parfois par se réduire de nouveau en bouillie.

Finement pulvérisé et agité en présence d'un grand excès d'eau, cet aluminate laisse dissoudre de l'alumine et de la chaux en proportion variable. Je citerai comme exemple les analyses suivantes de la dissolution filtrée :

	Matières dissoutes après 10 minutes d'agitation	
	Al^2O^3	CaO
1gr de $2Al^2O^3,3CaO$ dans 1 litre d'HO.....	0gr,19	0gr,39
10 — —	0 21	0 24

Mais cette dissolution est sursaturée; elle laisse bientôt déposer des cristaux d'aluminate de chaux hydraté, et la majeure partie de l'alumine se précipite ainsi. En ajoutant à la liqueur de l'eau de chaux, la cristallisation est immédiate, et il ne reste plus du tout d'alumine en dissolution.

En introduisant dans l'eau l'aluminate de chaux en gros fragments, l'action reste superficielle; il se forme une croûte d'aluminate de chaux hydraté de 1/2 millimètre environ d'épaisseur qui protège absolument le noyau intérieur. Après trois ans de séjour dans l'eau, l'épaisseur de la couche hydratée ne paraît pas avoir dépassé celle qu'elle avait atteinte au bout de deux ou trois mois. Si, au lieu d'immerger les fragments d'aluminate, on les abandonne à l'air humide, on les voit peu à peu se fendre, pour se réduire en poussière. Ils éprouvent alors une véritable extinction, et cette action continue pendant des années sans atteindre sa limite.

Digitized by Google

Al^2O^3,3CaO. — En augmentant la proportion de chaux dans le mélange soumis à la fusion, on voit bientôt disparaître les cristaux à double réfraction énergique. Quand on arrive à la composition Al^2O^3,3CaO, les plaques minces taillées dans le culot cessent d'agir sur la lumière polarisée. On voit néanmoins des contours très nets, montrant que toute la masse est uniformément cristallisée. Il existe donc un aluminate défini répondant à la formule Al^2O^3,3CaO, et cristallisant dans le système cubique. C'est le plus fusible des aluminates. Pulvérisé et gâché avec de l'eau, il fait prise comme les aluminates précédents.

Cet aluminate est également soluble dans l'eau. En filtrant, après dix minutes d'agitation, la liqueur obtenue, en mettant 1 gramme d'aluminate dans 1 litre, j'ai obtenu les résultats suivants :

	Al^2O^3 contenu dans 1 litre.	CaO contenu dans 1 litre.
Eau froide à 15°	0gr,08	0gr,15
Eau froide avec 3 0/0 NaCl	0 12	0 40
Eau bouillante	0 03	non dosé

Pour les proportions de chaux supérieures, on obtient encore un culot fondu, inactif sur la lumière polarisée, s'éteignant rapidement à l'air humide. Pulvérisés et gâchés avec de l'eau, les mélanges inférieurs à Al^2O^3,4CaO font encore une bonne prise; les mélanges plus calcaires gonflent de plus en plus et finissent par s'éteindre comme de la chaux sans faire aucune prise. L'ensemble de ces caractères semble indiquer que l'on se trouve en présence d'un mélange de chaux et d'aluminate de chaux participant aux propriétés de ces deux corps.

Aluminates de chaux hydratés. — Il existe plusieurs aluminates de chaux hydratés. L'un d'eux, qui peut s'obtenir en évaporant des dissolutions d'alumine et de chaux, très pauvres en chaux, obtenues par l'action de l'eau sur un aluminate anhydre, ne présente aucun intérêt au point de vue de l'étude des ciments, qui renferment toujours après la prise un excès de chaux libre. Je m'occuperai seulement de l'aluminate le plus basique, dont la production à l'état de pureté est aussi la plus facile.

Digitized by Google

$Al^2O^3,4CaO,12H^2O$. — Le procédé de préparation qui m'a donné les meilleurs résultats consiste à partir d'une dissolution filtrée d'aluminate anhydre et à y ajouter un volume égal d'eau de chaux. Il se forme immédiatement un précipité blanc cristallin qui se dépose rapidement. Pour obtenir des dissolutions renfermant le plus possible d'alumine, il est bon de partir d'aluminate anhydre, très peu calcaire, et de conduire les opérations de dissolution et de filtration le plus rapidement possible. Il faut opérer sur une dizaine de litres de liqueur pour obtenir 1 gramme de précipité.

Examiné au microscope, le précipité se présente sous forme de longues aiguilles s'éteignant dans le sens de leur longueur et soudées autour d'un point central de manière à former des groupements sphériques semblables à ceux que l'on observe dans la cristallisation de toutes les dissolutions sursaturées (*fig.* 6, p. 54). Quand la cristallisation est assez lente, on obtient des sphérolites compacts, donnant la croix noire en lumière parallèle, semblables à ceux qui se produisent dans la précipitation du carbonate de chaux.

Cet aluminate de chaux, lavé à l'eau, se décompose en abandonnant de la chaux et une petite quantité d'alumine ; la décomposition s'arrête à la température de 15° pour une teneur en chaux de la dissolution égale à $0^{gr},225$ par litre. C'est donc un phénomène de tous points semblable à la décomposition par l'eau des silicates de baryte et de chaux.

Les expériences ont été faites comme pour le silicate en enlevant moitié de la dissolution surnageant le précipité et remplaçant par de l'eau pure jusqu'au moment où le titre alcalimétrique de la liqueur devient invariable. Voici les nombres obtenus à la température de 17° :

Poids total de chaux enlevé de la liqueur.	Poids de chaux contenu dans 1 litre.
$0^{gr},00$	$1^{gr},00$
0 50	0 50
0 75	0 26
0 88	0 230
1 01	0 220
1 12	0 225
1 23	0 225

Digitized by Google

L'analyse de divers échantillons d'aluminate de chaux égouttés et pressés entre des papiers-filtre m'a donné :

	I	II	III	IV	V
Poids matière employée.	0gr,1	1gr,0	»	0gr,5	0gr,664
Eau.....	47 8 (dif.)	39 2	»	40 8	38 4
Alumine.....	17 2	19 2	16gr,8	17 3	19 6
Chaux.....	35 0	40 5	33 2	39 6	40 0
	100gr,0	99gr,2		97gr,7	98gr,0

Ces résultats conduisent aux formules brutes :

I	Al^2O^3,	3,75CaO,	15HO
II	Al^2O^3,	3,7CaO,	12HO
III	Al^2O^3,	3,6CaO,	14HO
IV	Al^2O^3,	4,2CaO,	13,5HO
V	Al^2O^3,	3,7CaO,	11HO

J'ai adopté la formule $Al^2O^34CaO,12H^2O$ comme la plus probable, admettant *a priori* que les nombres d'équivalents d'alumine et de chaux sont dans un rapport simple.

C'est le seul aluminate hydraté stable en présence d'un excès de chaux; c'est donc le seul que l'on puisse rencontrer dans les ciments après leur prise[1].

1. Des expériences postérieures de M. Candlot ont montré que la formule exacte de cet aluminate était $Al^2O^2,3CaO,Aq$ et non $Al^2O^2,4CaO,Aq$, comme je l'avais admis. Ce corps se forme donc par hydratation directe de l'aluminate tricalcique et non par addition de chaux.

Il est à peu près certain que le ferrite de chaux présente la même composition.

L'aluminate de chaux donne avec le chlorure de calcium et le sulfate de chaux deux composés extrêmement importants, dont l'existence a été signalée pour la première fois par M. Candlot.

Le chloroaluminate de chaux, dont la composition a été déterminée par M. G. Friedel, correspond à la formule :

$$Al^2O^2,3CaO,2CaCl^2,10H^2O.$$

Il se décompose immédiatement au contact de l'eau, mais semble pouvoir se former momentanément dans l'action des solutions saturées de chlorure de calcium sur les aluminates anhydres et expliquerait la solubilité anormale et passagère de ces composés.

Voir, page 150, *De l'action du chlorure de calcium sur les ciments.*

Le sulfoaluminate de chaux, également découvert par M. Candlot, et dont la composition exacte a été déterminée par M. Deval, correspond à la formule :

$$Al^2O^2,3CaO,3(CaOSO^2),30H^2O.$$

Il paraît être la cause principale de la décomposition chimique des ciments à l'eau de mer. Mais le mécanisme de son action destructive est encore inconnu.

Voir, page 150, *De l'action du sulfate de chaux sur les ciments.* (Août 1903.)

Digitized by Google

Aluminates calcaro-magnésiens. — La substitution d'une certaine quantité de magnésie à la chaux dans les mélanges soumis à la fusion donne des produits cristallins, dont la fusibilité augmente d'abord avec la proportion de magnésie, passe par un maximum et décroît ensuite pour s'annuler complètement pour les aluminates magnésiens purs. L'altérabilité par l'eau des aluminates décroît très rapidement par la substitution de la magnésie à la chaux. Il semble se former des sels doubles dégageant par leur combinaison une quantité notable de chaleur, et devenant par suite bien moins sensibles à l'action des réactifs chimiques. C'est là un fait analogue à celui que l'on observe avec la dolomie, qui est peu attaquable aux acides, tandis que les deux carbonates qui la constituent, pris isolément, se laissent très facilement attaquer.

Ferrites de chaux. — Le sesquioxyde de fer se combine à la chaux comme l'alumine et doit donner des produits aussi variés; mais je n'ai pas réussi à les obtenir.

Quand on cherche à fondre un mélange d'oxyde de fer et de chaux à équivalents égaux, la température très élevée nécessaire pour opérer cette fusion amène la réduction partielle du sesquioxyde de fer à l'état d'oxyde magnétique, même en rendant la flamme aussi oxydante que possible. En ajoutant 2 ou 3 équivalents de chaux, le mélange fond facilement sans réduction de l'oxyde. Le culot est tellement foncé en couleur que, taillé en lame mince, il ne prend pas assez de transparence pour pouvoir être étudié au microscope.

Tous ces ferrites de chaux traités par l'eau gonflent et s'éteignent plus ou moins rapidement; aucun d'eux ne fait prise.

Il existe un ferrite de chaux hydraté auquel Pelouze a attribué la formule $Fe^2O,4CaO,Aq$. C'est un corps blanc, très rapidement altérable par l'acide carbonique, qui le colore en brun en mettant en liberté le sesquioxyde de fer hydraté. Il se décompose par l'eau jusqu'à ce que la teneur en chaux de la liqueur soit d'environ $0^{gr},60$ par litre. Mais la limite est bien moins nette qu'avec l'aluminate et le silicate de chaux. J'ai pu obtenir ce composé par le contact prolongé (1 mois environ)

Digitized by Google

de l'oxyde de fer hydraté humide $2Fe^2O^3,3HO$ et de l'hydrate de chaux ; mais je n'ai jamais pu le préparer assez pur pour contrôler sa formule et déterminer son eau d'hydratation.

Alumino-ferrites de chaux. — Le mélange de l'alumine et du sesquioxyde de fer augmente beaucoup la fusibilité des sels de chaux correspondants. J'ai obtenu ainsi le sel double :

$$Al^2O^3,Fe^2O^3,3CaO,$$

très nettement cristallisé en longues aiguilles d'un beau rouge. C'est bien un sel double et non un mélange isomorphe, car, si l'on emploie plus de 1 équivalent d'alumine pour 1 d'oxyde de fer, on voit à côté des cristaux rouges se former des cristaux incolores d'aluminate de chaux.

J'ai essayé, comme pour le silicate de chaux, de faire cristalliser les aluminates et les ferrites dans un bain de chlorure de calcium fondu ; ces tentatives sont restées complètement infructueuses. Avec les aluminates, on obtient une matière vitreuse, très fusible, altérable par l'eau qui dissout le chlorure de calcium et laisse un résidu gélatineux insoluble, renfermant l'alumine. Avec les ferrites, on obtient au contraire de très beaux cristaux bruns, inaltérables dans l'eau et l'acide acétique faible, ce qui permet de les séparer facilement du chlorure de calcium et de la chaux en excès. Mais ce composé est un chloroferrite :

$$Fe^2O^3,CaO,CaCl^2.$$

ANALYSE CHIMIQUE

Fe^2O^3	51	49,0
CaO	18	17,2
$CaCl^2$	32	33,8
	101	100,0

Ce corps est très bien cristallisé ; mais il présente un clivage tellement facile qu'on ne peut guère recueillir que des lamelles de clivage. J'ai trouvé pour l'angle de ce plan de clivage avec les deux faces adjacentes 120° 20′ et 100° 10′ ; ce qui donne pour l'angle du prisme 121° 30′. Ces lamelles sont terminées par un pointement obtus symétrique dont l'angle plan est de 139°.

Digitized by Google

Silicates multiples d'alumine de fer et de chaux. — Le nombre des silicates doubles aujourd'hui connus est extrêmement considérable, et il augmentera beaucoup encore. J'ai bientôt renoncé à poursuivre les recherches que j'avais commencées dans cette voie. C'est là le côté le moins complet de mon travail. Mais je montrerai plus loin qu'au point de vue de la théorie des ciments ces composés ne jouent qu'un rôle secondaire.

Parmi les silicates doubles, les seuls intéressants sont ceux qui renferment le plus de chaux : les silicates acides comme les feldspaths, qui par la fusion donnent des verres, ne peuvent exister dans les ciments. Je me suis assuré que les mélanges de silice, alumine et chaux, renfermant deux fois plus d'oxygène dans la silice et l'alumine que dans la chaux, donnent par fusion des verres qui sont inaltérables à l'eau.

Les mélanges renfermant des équivalents égaux d'oxygène dans la silice et l'alumine d'une part et la chaux de l'autre donnent des culots cristallisés qui, examinés en plaques minces, paraissent constitués par deux espèces de cristaux différents, dont les proportions relatives varient avec celles d'alumine et de silice. Les uns, cellules à contours arrondis ayant une double réfraction faible, sont essentiellement siliceux; les autres, cristaux allongés s'éteignant dans le sens de leur longueur, sont surtout alumineux. Je n'ai réussi à déterminer la composition ni des uns ni des autres.

Enfin, je rappellerai que les silicates doubles de chaux les plus basiques que l'on connaisse se forment dans les laitiers de hauts fourneaux.

Ce sont :

La mélilite	SiO^2,	$1/5Al^2O^3$,	$1,3CaO$
L'idocrase	SiO^2,	$1/4Al^2O^3$,	CaO
La gehlénite	SiO^2,	$1/2Al^2O^3$,	$1,5CaO$

qui renferment tous moins de 2 équivalents de chaux pour 1 de silice.

J'ai tenté d'obtenir des silicates doubles hydratés; on sait que les silicates et aluminates alcalins se combinent pour former un silico-aluminate insoluble avec mise en liberté

Digitized by Google

d'alcali, dont la composition, d'après H. Sainte-Claire Deville, peut être représentée par la formule :

$$3SiO^2,Al^2O^3,Na^2O + Aq.$$

Il était possible que les composés calcaires correspondants se comportent de la même façon. J'ai mêlé des précipités d'aluminate et de silicate de chaux en présence d'eau de chaux étendue de son volume d'eau, c'est-à-dire à une concentration telle que ni l'aluminate, ni le silicate ne puissent se décomposer par l'action seule de l'eau. La réaction mutuelle de ces deux composés devait faire varier le titre de la dissolution de chaux. Je n'ai rien observé de semblable, ce qui montre que, ou bien il n'y a pas réaction, ou, s'il y a réaction, la quantité de chaux combinée ne varie pas, contrairement à ce qui arrive pour les silico-aluminates alcalins.

En résumé, il paraît exister trois silicates de chaux anhydres différents, dont un seul, le silicate tricalcique $SiO^2,3CaO$, est attaqué par l'eau et susceptible de faire prise ; trois aluminates de chaux qui font prise tous très rapidement dans l'eau; des ferrites de chaux qui tous s'éteignent et gonflent comme la chaux vive; enfin des silicates multiples nombreux, dont aucun parmi ceux étudiés jusqu'ici n'est altérable par l'eau.

Les seuls sels hydratés correspondants pouvant exister en présence d'un excès de chaux sont :

Le silicate	SiO^2,	CaO,	$2,5HO$
L'aluminate	Al^2O^3,	$4CaO$,	$12HO$
Le ferrite	Fe^2O^3,	$4CaO$,	Aq.

Ces sels se décomposent en présence d'un excès d'eau en abandonnant de la chaux.

ÉTUDE MICROCHIMIQUE DES CIMENTS

Les ciments et chaux hydrauliques contiennent des proportions variables de leurs éléments constitutifs : silice, alumine, chaux; ce ne sont donc pas des composés définis, mais seulement des mélanges de composés définis. L'analyse chimique

Digitized by Google

ne peut rien apprendre, sur la nature des composés ainsi mêlés ; j'ai songé à employer, pour résoudre cette question, les procédés microscopiques, qui ont permis de réaliser de si grands progrès dans l'étude des roches de l'écorce terrestre. Mais cette méthode ne peut être utilisée que pour les corps cristallisés; parmi les ciments et chaux, les ciments dits de Portland ou à prise lente remplissent seuls cette condition indispensable; c'est d'eux que je m'occuperai d'abord.

Ciments anhydres. — L'examen au microscope d'une lame mince taillée dans une roche de ciment de Portland montre immédiatement deux éléments prédominants qui se retrouvent sans exception dans tous les échantillons (*fig.* 2, p. 54) :

1° Des *cristaux incolores* à double réfraction faible dont les sections carrées ou hexagonales, à contours très nets, ressemblent beaucoup à celles du cube. C'est de beaucoup l'élément le plus abondant;

2° Dans l'intervalle de ces cristaux, un *remplissage* dont la couleur, toujours foncée, varie du jaune rouge au brun verdâtre, dont la *double réfraction est plus forte que celle de la matière précédente*, mais qui ne possède aucuns contours cristallins propres ;

3° Outre ces deux éléments essentiels, on rencontre souvent des éléments accessoires, variant d'un échantillon à l'autre :

a) Des sections cristallines de formes et de dimensions analogues aux premières citées, mais qui s'en distinguent par une couleur légèrement jaunâtre, une absence complète de transparence, et des stries très fines inclinées l'une sur l'autre d'environ 60°. Cet élément, quoique peu abondant, se trouve pourtant dans presque tous les échantillons de ciments de bonne qualité.

b) Des cristaux très petits, à double réfraction assez énergique pour donner les couleurs de polarisation. Cet élément, toujours peu abondant, manque souvent complètement. Il se trouve surtout dans les ciments insuffisamment cuits.

c) Des zones sans action sur la lumière polarisée, caractère négatif, qui ne donne aucune indication probante.

Digitized by Google

Cette étude microscopique, insuffisante à elle seule pour faire connaître la nature des composés cristallisés observés, révèle pourtant, quand on la rapproche de l'absence de fusion des ciments pendant leur cuisson, ce fait très important :

Les cristaux pseudocubiques, éléments de première consolidation, n'ont pas fondu, mais se sont formés par précipitation chimique au milieu de la matière brune fusible, élément de seconde consolidation, qui, après avoir servi de fondant et rendu possibles les réactions chimiques, s'est solidifiée par refroidissement, en remplissant tous les intervalles restés vides.

On peut étudier l'action des réactifs chimiques sur une plaque mince de ciment, placée sous le microscope. Je passerai successivement en revue l'action des acides, des sels ammoniacaux, etc.

Les acides, même très étendus et faibles, comme l'acide acétique, attaquent très rapidement tous les éléments des ciments, dont on reconnaît la destruction à l'extinction totale de la plaque en lumière polarisée. On peut en conclure que *tous les composés visibles renferment de la chaux*, car la silice, les silicates d'alumine et de fer, dont quelques auteurs admettent la présence à l'état de liberté dans les ciments, sont tout à fait inattaquables par les acides étendus. En laissant sécher la plaque après cette attaque, on voit un squelette blanc de silice, ne présentant aucune solution importante de continuité ; *les éléments essentiels des ciments sont donc tous siliceux.*

Les sels ammoniacaux détruisent en un quart d'heure environ les cristaux pseudocubiques qui constituent la majeure partie des ciments, tandis que les autres éléments actifs sur la lumière polarisée ne disparaissent qu'au bout de plusieurs heures. Si l'on tient compte de ce fait que les sels ammoniacaux exercent une action bien plus énergique que l'eau, attaquent, par exemple, le silicate dicalcique $SiO^2,2CaO$ qui est inaltérable à l'eau, on conclura de cet essai que les cristaux pseudocubiques sont, parmi les corps actifs sur la lumière polarisée, les seuls qui jouent un rôle pendant le durcissement

Digitized by Google

des ciments. Nous verrons plus loin la confirmation de ce fait en étudiant les ciments pris.

L'emploi des ferrocyanures et ferricyanures additionnés d'acide chlorhydrique permet de reconnaître la répartition et le degré d'oxydation du fer. Le sesquioxyde se trouve en abondance dans le fondant coloré qui entoure les cristaux de première consolidation et seulement là. Le protoxyde de fer se trouve dans des grains isolés et très rares, opaques, lentement attaquables, qui sont de l'oxyde magnétique, provenant généralement, sinon exclusivement de l'émeri employé pour user les plaques. Du reste, cette absence de protoxyde de fer est confirmée par l'attaque directe des ciments à l'acide sulfurique et l'addition de permanganate qui, dans la majeure partie des cas, n'est pas décoloré. La présence de protoxyde de fer dans les ciments est seulement accidentelle.

Il n'y a pas de caractères qui permettent de reconnaître la répartition de l'alumine ; mais il n'est pas téméraire d'admettre qu'elle suit le sesquioxyde de fer. Ceci admis, on peut conclure de cette étude chimique :

Les cristaux pseudocubiques, élément essentiel des ciments, sont formés de silice et de chaux ainsi que les cellules opaques striées et peut-être aussi les cristaux à double réfraction énergique.

Le fondant coloré qui remplit les vides laissés par tous ces cristaux est un silicate double d'alumine de fer et de chaux.

De ces composés le premier seul paraît assez altérable pour pouvoir jouer un rôle important pendant le durcissement.

Cette étude n'apprend rien sur la nature, ni même sur l'existence des composés peu abondants qui seraient sans action sur la lumière polarisée.

Il restait à déterminer la formule chimique des corps cristallisés mis en évidence par l'étude microscopique.

De nombreuses tentatives pour faire l'analyse immédiate des roches de ciment, soit en réduisant par l'hydrogène les parties ferrugineuses et les séparant avec l'aimant, soit en se servant de la liqueur iodomercurique, sont restées sans succès.

Digitized by Google

J'ai pensé qu'en cherchant parmi les ciments ceux qui renferment le moins d'alumine et de fer, on pourrait se faire une idée approchée de la composition du silicate de chaux, élément essentiel des ciments; j'ai réussi dans cette voie au delà de mes espérances. On fabrique un ciment semblable au portland en broyant les *grappiers*, ou résidus d'extinction des chaux hydrauliques de première marque, chaux généralement très siliceuses et renfermant à peine d'alumine.

Ces grappiers, examinés avant leur broyage, sont un mélange de produits très variés, dont la moitié au plus est réellement du ciment. Par un examen microscopique et chimique, j'ai reconnu les matières suivantes :

1° *Fragments de calcaires ou incuits.* — Grains blancs, durs, faisant effervescence aux acides, présentant en lame mince la double réfraction énergique caractéristique du carbonate de chaux.

2° *Chaux non éteinte.* — Grains blancs, poreux, friables, s'éteignant par un séjour prolongé à l'air. C'est de la chaux non éteinte.

3° *Chaux hydratée et durcie.* — Grains blancs, poreux, friables, perdant beaucoup d'eau à la calcination; ce sont des fragments de chaux, qui, au lieu de s'éteindre, ont fait prise pour avoir été trop mouillés.

4° *Wollastonite.* — Grains très durs, translucides, presque transparents; coloration vive en lumière polarisée; leur analyse conduit assez exactement à la formule SiO^2,CaO après défalcation de 3 à 4 0/0 d'alumine et de fer, et d'une quantité correspondante de chaux.

Les analyses de divers échantillons semblables, de provenance différente, m'ont en effet donné les résultats suivants :

	SiO^2	CaO	Al^2O^3	Fe^2O^3	HO et CO^2	MgO, SO^3 etc.	Éq. CaO pour 1 éq. SiO^2
Teil	43,0	46	5,5	1,0	0,0	1,0	1,15
Senonches	43,0	45	3,3	1,2	0,7	1,2	1,14
Paviers	45,5	48	4,4	1,4	0,3	0,7	1,14
—	47,0	49	2,0	1,5	0,3	1,0	1,13

Digitized by Google

L'excès de chaux $0^{éq},15$ pour 1 équivalent de silice correspond à la proportion de l'alumine et du fer qui est en moyenne de $0^{éq},1$. Il semble singulier à première vue que ces déchets provenant de l'action irrégulière des parois siliceuses du four et des cendres de combustible présentent une composition aussi régulière. On devrait trouver des échantillons renfermant des proportions plus fortes de chaux; s'il n'en est rien, c'est que le silicate suivant, le silicate bicalcique, se pulvérise spontanément et passe par suite en totalité dans la chaux blutée.

5° *Grappiers de ciments.* — Grains durs, à cassure saccharoïde, verts ou gris, laissant voir, en lame mince, des cristaux identiques à ceux des ciments qui sont presque exactement accolés l'un à l'autre, le fondant coloré faisant à peu près défaut (*fig.* 1, p. 54). Leur analyse doit donc donner très exactement celle des cristaux en question, et par suite être identique, quelle que soit la provenance des grappiers. Le tableau d'analyse suivant montre que cette composition s'écarte peu de la formule :

$$SiO^2,3CaO.$$

Les grappiers analysés proviennent de la chaux du Teil (Ardèche), de Senonches (Eure) et de Paviers (Indre-et-Loire).

ANALYSE

	SiO^2	CaO	Al^2O^3	Fe^2O^3	HO et CO^2	MgO, SO^3 etc.	Éq. CaO pour 1 éq. SiO^2
Grappiers gris, Paviers.....	26,0	66	3,0	1,2	1,1	1,0	2,75
— Teil.....	26,0	66	3,5	0,8	1,0	1,0	2,75
Grappiers verts, —	24,0	69	2,7	0,3	1,0	1,0	3,08
— Senonches..	25,5	68	3,6	0,7	0,7	1,3	2,85

Les cristaux pseudocubiques qui forment l'élément le plus abondant, et en même temps un des plus altérables des ciments, sont donc formés par un silicate de chaux, différant peu de la formule

$$SiO^2,3CaO.$$

Je n'ai pu établir, même d'une façon approximative, la composition du silicate multiple qui sert de fondant ; mais je dois

Digitized by Google

ajouter que la solution de cette question ne présente qu'un intérêt secondaire au point de vue de la théorie des ciments, puisque ce composé, peu altérable, ne paraît jouer aucun rôle dans leur durcissement.

Parmi les éléments non essentiels des ciments, j'ai cité en première ligne des cristaux opaques légèrement jaunâtres, finement striés. Ils ne se présentent jamais dans les ciments très calcaires ; leur abondance croît avec la proportion de silice ; on les observe surtout vers la surface des roches de ciment, aux points souillés par les cendres du combustible. Leur présence offre une relation intime avec la pulvérisation spontanée du ciment ; ces cristaux opaques ne sont que des cristaux fendillés, désorganisés, se réduisant en poussière, propriété appartenant au silicate : $SiO^2,2CaO$. Tous ces caractères sont tellement concordants que l'on serait tenté d'admettre la formation de ce composé à l'état de pureté, mais d'autre part, à l'examen microscopique, l'aspect général de ces cristaux est tellement semblable à celui des cristaux auxquels j'ai attribué la formule $SiO^2,3CaO$ qu'il est bien difficile de ne pas admettre le passage continu de l'un à l'autre.

On peut supposer que les deux silicates $SiO^2,2CaO$ et $SiO^2,3CaO$ forment des mélanges isomorphes dont la pulvérisation est d'autant plus complète et plus facile que la proportion du premier de ces silicates est plus considérable.

Les cristaux à double réfraction assez énergique pour donner en lumière polarisée des couleurs, font penser à la wollastonite SiO^2,CaO. Ils sont trop peu abondants du reste et trop résistants aux réactifs pour jouer un rôle quelconque dans le durcissement des ciments.

Les cristaux qui n'agissent pas sur la lumière polarisée sont ceux dont l'étude présente le plus de difficultés, puisque rien n'avertit de leur présence et qu'aucun caractère ne permet de reconnaître leur destruction sous l'action des réactifs. Il était naturel de rechercher parmi ces corps la présence de la chaux

Digitized by Google

qui cristallise dans le système cubique. Depuis Rivot, on admet dans les ciments la présence de la chaux libre, et il arrive souvent que l'on cherche à la calculer dans les analyses. En fait, Rivot n'a reconnu la présence de la chaux que dans les ciments hydratés, et il a admis comme évident que, si les hydrates renfermaient de la chaux, il devait en être de même pour les ciments cuits, hypothèse complètement inexacte. On peut reconnaître très aisément la chaux vive libre, grâce à sa propriété d'extinction, dont on exagère encore l'influence en employant de l'eau chauffée à 100°. La présence des traces de chaux dans un ciment suffit pour amener un gonflement et un fendillement très marqués.

L'addition de 1 0/0 de chaux de l'azotate fortement calciné, après pulvérisation, à des ciments portlands de première qualité, a produit les résultats suivants :

Le ciment fut gâché pur, puis mêlé avec de la chaux en employant la quantité d'eau strictement nécessaire ; on façonna des briquettes en forme de cylindre de 2 centimètres de hauteur et 2 centimètres de diamètre qui furent, après vingt-quatre heures de prise, chauffées pendant quarante-huit heures au bain-marie à 100° :

	Résistance	Foisonnement
Ciment pur.....	320kg	nul
— + 1 0/0 CaO.....	112	10 0/0

Ces chiffres permettent de considérer les ciments de bonne qualité comme rigoureusement exempts de chaux libre.

Parmi les composés cubiques, et, par suite, sans action sur la lumière polarisée, il faut ranger certains aluminates ; j'ai cherché à les reconnaître en utilisant leur solubilité dans l'eau. Des ciments portlands finement broyés et agités avec un grand excès d'eau laissent toujours dissoudre de petites quantités d'alumine. Ce fait, rapproché de l'inaltérabilité des silicates doubles d'alumine et de chaux, semble donc établir l'existence dans les ciments cuits de petites quantités d'aluminate de chaux.

Cette dissolution d'aluminate est beaucoup plus importante dans les ciments à prise rapide. Les chiffres suivants donnent

Digitized by Google

la quantité d'alumine dissoute par dix minutes d'agitation de 10 grammes de ciment de Vassy dans 1 litre d'eau. Les trois échantillons proviennent de trois usines distinctes :

	Al^2O^3 dans 1 litre
Ciment A	0gr,040
— B	0 045
— C	0 035

E nsomme, l'absence de chaux libre dans les ciments portlands cuits de bonne qualité est bien certaine; l'existence d'aluminate est seulement probable.

Cette étude chimique sur les ciments portlands cuits montre donc qu'ils sont essentiellement formés d'un silicate de chaux différant peu de la formule $SiO^2,3CaO$, qui est l'élément actif du durcissement, et que le composé s'est produit par précipitation chimique au sein d'un silicate multiple fondu qui a servi de véhicule à la silice et à la chaux pour permettre leur combinaison, mais qui reste sensiblement neutre pendant leur durcissement.

Ciments hydratés. — Une briquette de ciment portland ayant durci pendant plusieurs mois sous l'eau présente une structure nettement cristalline ; on reconnaît à la loupe dans toutes les cavités de petits cristaux en forme de lamelles hexagonales ; la surface elle-même est hérissée de ces cristaux lorsque le durcissement s'est opéré à l'abri de l'acide carbonique de l'air. Taillés en lames minces et examinés en lumière polarisée, ces ciments laissent voir des plages vivement éclairées, présentant des couleurs brillantes qui constituent bien nettement le prolongement des cristaux hexagonaux couvrant les briquettes.

En dehors de ces plages isolées, on ne voit qu'une masse blanchâtre, à peine translucide, sans action sur la lumière polarisée, qui ne présente aucun indice apparent de cristallisation. Ce caractère négatif n'a aucune valeur ; nous avons vu, en effet, que le plâtre hydraté, constitué par l'enchevêtrement de longues aiguilles de gypse cristallisées, présente la même apparence. C'est que ces cristaux sont très déliés et que, dans l'épaisseur

Digitized by Google

d'une plaque mince, il s'en superpose un grand nombre orientés dans toutes les directions. Nous verrons tout à l'heure qu'il en est de même pour le ciment. Enfin, au milieu de cette masse, on aperçoit de place en place les squelettes des plus gros grains de ciment, reconnaissables au fondant ferrugineux qui s'est conservé presque inaltéré et qui donne encore le contour des cristaux de silicate de chaux totalement transformés.

Les lamelles hexagonales dont sont hérissées les briquettes de ciment atteignent parfois plusieurs millimètres ; il est donc facile de les détacher pour les étudier. Les angles de ces lamelles, mesurés sur la platine tournante du microscope, sont très exactement de 60°. Deux angles consécutifs d'une semblable lamelle ainsi mesurés ont été trouvés égaux à 59° 52′ et 59° 36′, nombres différant de 60° de moins de 1°, erreur possible avec le procédé de mesure employé. La double réfraction suivant l'axe est très faible, irrégulière ; il n'existe pas de direction d'extinction. En lumière convergente, on observe très nettement la croix noire. Ce sont des cristaux uniaxes et négatifs. Leur analyse chimique a donné les nombres suivants :

Poids de matière.....	0gr,062	0gr,088	0gr,243	0gr,183
CaO.....	71,0	70,3	64,5	73,6
HO.....	27,4	23,0	18,5	22,6
SiO^2 (par différence)..	1,6	6,7	17,0	3,8
	100,0	100,0	100,0	100,0

On voit donc que c'est de l'hydrate de chaux souillé par un peu de silicate dont la présence peut contribuer à donner, suivant l'axe, une double réfraction faible qui est tout à fait nulle dans l'hydrate de chaux pur. La façon même dont les plages cristallines sont répandues dans la masse du ciment, leur absence de contours cristallins, montrent bien que l'hydrate de chaux cristallise en englobant et soudant tous les éléments étrangers qu'il renferme, de même que le carbonate de chaux dans la calcite de Fontainebleau englobe le sable au milieu duquel il a cristallisé.

Les dimensions relativement considérables de ces cristaux, rapprochées de la faible solubilité de l'hydrate de chaux,

Digitized by Google

font voir que la production de ce corps est le résultat d'une réaction très lente qui ne peut être la simple hydratation de la chaux vive. En suivant l'accroissement de ces cristaux, on constate facilement qu'il se prolonge pendant plusieurs mois.

La masse amorphe, qui constitue la partie la plus importante des ciments pris, peut être étudiée comme pour le plâtre, en suivant au microscope la marche progressive du durcissement. Quelques précautions spéciales sont nécessaires pour éviter la décomposition des sels calcaires hydratés, tant par l'eau en excès que par l'acide carbonique de l'air. Je prends une plaque mince de ciment collée sur un verre porte-objet et j'attache dessus, sans le coller, un verre mince, puis j'immerge le tout dans de l'eau de chaux étendue de son volume d'eau, en ayant soin de mettre dessous la plaque de ciment. En retirant de temps en temps cette plaque et l'examinant au microscope, on suit facilement la marche de l'hydratation. Au bout de deux ou trois jours, on aperçoit tout d'abord de larges cristaux à double réfraction énergique; c'est l'*hydrate de chaux*. En outre, le ciment est parfois tout hérissé d'aiguilles extrêmement fines n'ayant guère plus de 1/100 de millimètre de longueur, dont l'enchevêtrement ultérieur arrivera à former le corps du ciment (*fig.* 4, pl. de la p. 54). Le plus souvent on ne voit se former que des masses fibreuses résultant de l'accolement de tous ces petits cristaux. Les sels ammoniacaux détruisent instantanément ces cristaux en laissant des flocons gélatineux de silice; ils sont constitués par un *silicate de chaux* auquel j'attribuerai la formule du seul silicate de chaux hydraté que j'aie pu reproduire synthétiquement :

$$SiO^2, CaO, 2,5H^2O.$$

Enfin, il se forme autour de la plaque, à des distances variables, de petits sphérolites donnant la croix noire en lumière parallèle. La distance à laquelle ils vont se former est l'indice d'une certaine solubilité qui fait penser à un *aluminate;* mais ce n'est là qu'une simple hypothèse. La formule serait :

$$Al^2O^3,4CaO,12H^2O,$$

Digitized by Google

le seul aluminate qui puisse exister en présence d'un excès de chaux. La formation d'aluminates hydratés pendant le durcissement des ciments est confirmée, au moins dans le cas des ciments à prise rapide, par l'étude de leur décomposition progressive en présence de l'eau. En agitant en présence de l'eau du ciment de Vassy jusqu'à hydratation complète et renouvelant tous les jours l'eau par moitié, on reconnaît que le titre de la liqueur en chaux se maintient d'abord constant et voisin de $1^{gr},2$, ce qui confirme l'existence de chaux libre dans le ciment hydraté. Puis, le titre décroît à peu près proportionnellement à la quantité d'eau ajoutée pour s'arrêter à un nouveau titre stationnaire $= 0^{gr},22$, qui correspond précisément à la décomposition de l'aluminate. Dans une expérience, j'ai observé les résultats suivants :

	Chaux par litre
3e jour	$0^{gr},28$
4e —	0 22
5e —	0 22
6e —	0 18

Si maintenant nous rapprochons les résultats auxquels nous a conduits l'étude des ciments cuits et des ciments hydratés, nous serons amenés à conclure que *la réaction fondamentale qui amène le durcissement est le dédoublement d'un silicate basique de chaux en silicate de chaux monocalcique et hydrate de chaux :*

$$SiO^2,3CaO + Aq = SiO^2, CaO, 2,5H^2O + 2CaO,HO,$$

réaction analogue à celle qui accompagne la prise du silicate dibarytique.

Il se formerait accessoirement un aluminate de chaux basique dont la rapidité d'hydratation interviendrait dans la prise plus ou moins rapide des divers ciments :

$$Al^2,O^3,3CaO + CaO,H^2O + Aq = Al^2O^3,4CaO,12H^2O,$$

cette seconde conclusion n'étant énoncée qu'avec réserves.

Enfin le fer ne jouerait certainement aucun rôle dans la prise des ciments portlands ; il ne se forme pas de ferrite de chaux. On le reconnaîtrait immédiatement à la coloration

Digitized by Google

brune qu'il prendrait sous l'influence de l'acide carbonique par suite de la mise en liberté d'oxyde de fer hydraté. Il intervient, au contraire, d'une façon très nette dans les ciments à prise rapide.

J'ai parlé plus haut, à diverses reprises, des silicates et aluminates cristallisés qui se forment soit pendant la cuisson, soit pendant la prise des ciments. Les figures ci-contre montrent les structures observées sur des plaques minces, savoir :

La *fig.* 1. Une plaque mince d'un grappier gris du Teil présentant des cristaux à double réfraction très faible de $SiO^2,3CaO$, séparés par une petite quantité d'un remplissage ferrugineux.

La *fig.* 2. Une plaque mince de ciment portland de Boulogne présentant les mêmes cristaux que le grappier gris du Teil, et un remplissage ferrugineux beaucoup plus abondant.

La *fig.* 3. Un ciment semblable au précédent, dans lequel quelques cristaux ont pris un développement exceptionnel.

La *fig.* 4. Le commencement de l'hydratation d'un ciment portland laissant voir les cristaux allongés du silicate hydraté SiO^2, CaO, 2,5HO. Les dimensions de ces derniers ont été considérablement exagérées, environ décuplées, pour donner plus de netteté au dessin.

La *fig.* 5. Des cristaux reproduits synthétiquement de l'aluminate $2Al^2O^3,3CaO$.

La *fig.* 6. Un précipité cristallisé d'aluminate hydraté $Al^2O^3,4CaO,12HO$.

FABRICATION ET EMPLOI INDUSTRIELS

Des recherches précédentes on peut déduire certaines conséquences relatives à la fabrication et à l'emploi industriels des ciments. Je passerai successivement en revue les diverses variétés de produits hydrauliques :

Ciments portlands, *ciments à prise rapide*, *chaux hydrauliques et pouzzolanes*. J'étudierai leur *composition* et leur *cuisson*, leur *durcissement*, les *causes de leur destruction* et les *procédés d'essais*.

COMPOSITION ET CUISSON

Ciments portlands. — Il est possible de préciser avec une grande rigueur les limites extrêmes de composition que peuvent présenter les ciments complètement cuits, comme le sont généralement les ciments portlands. Il suffit pour cela de

Digitized by Google

se rappeler qu'ils ne doivent pas, d'une part, renfermer du tout de chaux libre, ce qui fixe un maximum à la proportion de chaux, et que, d'autre part, la présence d'une proportion trop forte de silicate dicalcique amène la pulvérisation spontanée au sortir du four, ce qui limite l'abaissement de la teneur en chaux.

1° *Limite supérieure de la teneur en chaux.* — En présence des quantités croissantes de chaux, les composés qui tendent à se former sont :

$$SiO^2,3CaO \quad \text{et} \quad Al^2O^3,3CaO.$$

Les silicoaluminates tendent à disparaître complètement. On devra donc avoir comme limite supérieure de chaux :

$$(1) \qquad \frac{CaO,MgO}{SiO^2 + Al^2O^3} \leqq 3,$$

les quantités de chaque corps étant exprimées dans cette formule non pas en poids, mais en équivalents. Je n'ai pas fait entrer en ligne de compte le sesquioxyde de fer, attendu que les ferrites de chaux gonflent en s'éteignant. Il ne faut donc pas saturer l'oxyde de fer de chaux.

2° *Limite inférieure de la teneur en chaux.* — En diminuant la chaux, la proportion de silicoaluminate augmente, puis, lorsqu'il est complètement formé, il commence à se produire du silicate dicalcique $SiO^2,2CaO$. La formule du silicoaluminate n'est pas connue. On sait seulement qu'il est au moins aussi calcaire que le plus calcaire de ceux qui sont connus jusqu'ici : la gehlénite $2SiO^2,Al^2O^33CaO$. Je lui attribuerai cette formule pour faire le calcul. On trouve alors comme limite inférieure du rapport des équivalents :

$$(2) \qquad \frac{CaO,MgO}{SiO^2 - (Al^2O^3,Fe^2O^3)} \geqq 3.$$

Ici il ne faut pas séparer le fer et l'alumine, qui se comportent de la même façon au point de vue de la production des silicates multiples[1].

1. La question de savoir si, dans ces formules, la magnésie doit être ajoutée à la chaux et l'oxyde de fer à l'alumine a été l'objet de longues et nombreuses discussions.

Voir, page 141, *Du rôle de la magnésie dans les ciments.* (Août 1903.)

Digitized by Google

Il est facile de s'assurer que les deux conditions énoncées ci-dessus sont satisfaites pour tous les ciments de bonne qualité fabriqués en France, ainsi que le montre le tableau suivant :

Provenance des ciments	Formules (1)	Formules (2)
Boulogne	2,22	3,6
Desvres	2,28	3,8
Frangey	2,55	4,05
Grenoble	2,4	3,9

Au contraire, pour des mélanges donnant du ciment pulvérulent, j'ai trouvé :

Boulogne	»	2,7
Desvres	»	2,6

Et enfin, sur un ciment à excès de chaux fabriqué à Boulogne à titre d'expérience et qui gonflait énormément :

Boulogne	3,2	»

On voit par ces chiffres que les prévisions théoriques sont pleinement confirmées. Mais on peut se demander pourquoi la composition du ciment n'arrive jamais à être représentée exactement par la formule (1) correspondant à la production exclusive de silicate et d'aluminate de chaux. Il manque toujours de la chaux; le rapport des bases aux acides, qui devrait être égal à 3, ne dépasse que très rarement 2,5. La raison en est que, dans la cuisson industrielle des ciments, les réactions n'arrivent jamais à être complètes, par suite du défaut de finesse et d'homogénéité des pâtes, de l'insuffisance de la cuisson, comme durée et comme élévation de température. Pour obtenir la réaction intégrale, on serait entraîné à une augmentation de frais de fabrication hors de proportion avec l'amélioration de la qualité des produits. On préfère, pour éviter la présence de chaux libre, forcer un peu la proportion des acides, silice et alumine. L'inconvénient de cet excès d'acide est seulement d'amener la formation d'un peu de silicoaluminate inerte.

Dans chaque usine, les conditions d'homogénéité de la pâte

Digitized by Google

et celles de cuisson restent sensiblement identiques à elles-mêmes. Il en résulte que le mélange donnant le meilleur produit devra avoir une composition chimique parfaitement déterminée dans une même usine, mais variera d'une usine à l'autre avec les conditions de la fabrication. C'est là la raison d'être de ce fait d'expérience, qui semble paradoxal au premier abord, que dans une usine les variations de la teneur en argile des pâtes ne doivent pas atteindre 1 0/0, bien que d'une usine à l'autre les écarts puissent être plus considérables.

Ces limites restreintes ne permettent pas d'employer les mélanges naturels de calcaire et d'argile désignés sous le nom de marnes et de calcaires marneux. Il faut, pour obtenir une composition de pâte et une homogénéité convenables, faire des mélanges artificiels dont la préparation entre pour une part importante dans les frais de fabrication. On peut d'ailleurs faire des mélanges de calcaires et d'argiles purs entre eux ou de calcaires marneux ; on peut effectuer ces mélanges, par voie sèche ou humide, etc. Le résultat cherché est également obtenu par des procédés très variés dont le choix dépend des conditions dans lesquelles se trouve placée chaque usine au point de vue des matériaux qu'elle a à sa disposition.

Les mélanges, quoique très intimes, ne sont pas et ne peuvent pas être absolument homogènes ; les grains de chaque matière, quoique très petits, ont des dimensions finies. Ceux de carbonate de chaux peuvent atteindre 1 millimètre. Les particules de silice et d'argile, beaucoup plus fines, n'ont que quelques millièmes de millimètre ; mais généralement elles sont groupées en paquets plus volumineux.

Il est difficile, malgré toutes les précautions, d'éviter la présence de grains de calcaire un peu trop volumineux, qui donnent à la cuisson de la chaux libre. On est obligé d'éteindre cette chaux, dans la mesure du possible, avant l'emploi du ciment ; on laisse pour cela pendant un certain temps le ciment moulu à l'air, ou parfois on ajoute sous les meules, pendant le broyage, des matières susceptibles de dégager de la vapeur d'eau quand elles sont échauffées ; du gypse, par exemple, ou des ciments déjà hydratés.

Digitized by Google

Pendant la cuisson, le premier effet de la chaleur est de décomposer les argiles en les déshydratant à une température voisine de 600°. Cette décomposition, parallèle à la déshydratation, est mise en évidence par l'action de la lessive de potasse et de l'acide sulfurique qui dissolvent l'une la silice, l'autre l'alumine beaucoup plus facilement qu'avant la calcination. Entre 800 et 900°, le calcaire se décompose en abandonnant son acide carbonique et se transforme en chaux vive. A partir de ce moment, les éléments de l'argile commencent à réagir sur la chaux, et cette réaction devient d'autant plus complète que la température est plus élevée, que son action est plus longtemps prolongée. Il se forme, au contact des grains de chaux et des particules d'argile, des produits fusibles qui se diffusent des deux côtés, en devenant plus basiques d'une part et plus acides d'autre part. Si nous partons d'un paquet d'argile, nous aurons au centre les éléments de l'argile : silice et alumine infusibles, puis des verres fondus peu calcaires, ensuite un mélange fondu de silicates doubles, analogues aux laitiers, avec des silicates mono et dicalciques, tous fusibles à la température de cuisson des ciments ; enfin les sels les plus basiques, seuls éléments actifs des ciments, silicates de chaux tricalciques infusibles et aluminates de chaux fusibles, et en dernier lieu de la chaux vive. La proportion de ces divers éléments varie d'une façon continue avec le degré d'avancement de la cuisson pour tendre vers une limite ne dépendant que des proportions relatives des éléments en présence.

Avec un grand excès de chaux, on aura comme produit final de la chaux vive, du silicate tricalcique et de l'aluminate tricalcique. En diminuant la quantité de chaux, on aura les deux mêmes sels et pas de chaux libre.

Ensuite, l'aluminate de chaux disparaîtra et sera remplacé par un silicate multiple de composition analogue à celle des laitiers basiques de hauts fourneaux.

Ce sera ensuite le tour de disparition du silicate tricalcique, qui sera remplacé par du silicate dicalcique à pulvérisation spontanée, puis par du silicate monacalcique.

On arrivera finalement à des verres analogues aux laitiers acides de hauts fourneaux.

Digitized by Google

Il faudra, pour obtenir la cuisson, une température d'autant plus élevée que le silicate multiple qui sert de fondant et permet la diffusion en sens inverse de la silice et de la chaux sera lui-même moins fusible. Un silicate renfermant seulement soit de l'alumine, soit du sesquioxyde de fer, sera moins fusible que si ces deux bases s'y trouvent à la fois; et l'on peut penser, d'après les analogies, que le maximum de fusibilité sera obtenu avec équivalents égaux de ces deux corps, soit, en nombres ronds, une fois et demie autant de sesquioxyde de fer que d'alumine.

On voit d'après cela comment des pâtes de composition variable pourront donner par des cuissons différentes des produits similaires; une cuisson modérée appliquée à un mélange peu calcaire pourra donner, par suite d'une réaction incomplète, de la chaux libre et l'aluminate de chaux, comme le ferait une cuisson complète appliquée à un mélange plus riche en chaux.

Pour augmenter, par exemple, la rapidité de la prise, qualité indispensable dans certains travaux, on diminuera la cuisson pour rendre la réaction moins complète et augmenter la proportion des aluminates, mais on diminuera en même temps la proportion de chaux de quelques centièmes pour éviter qu'il n'en reste en liberté.

Outre le ciment portland normal ci-dessus étudié, qui se présente au défournement en roche verdâtre, d'aspect scoriacé, et d'une grande dureté, on retire du four 25 0/0 environ des déchets ou du moins le ciment médiocre que l'on fait habituellement passer avec le reste par raison d'économie.

Ce sont d'abord des matières pulvérulentes désignées sous le nom de *poussières bleues*, provenant de la désagrégation de roches de ciment bien cuites, mais renfermant une proportion trop considérable de silicate dicalcique. La présence de ce silicate est due à un excès de cuisson dans le cas de pâtes trop argileuses et aussi à l'action superficielle des cendres du combustible ou des parois siliceuses des fours sur les surfaces des roches de ciment. Ces poussières durcissent lentement, mais elles peuvent, comme les chaux hydrauliques, prendre à la

Digitized by Google

longue une grande dureté. D'autre part, elles ont le grand mérite d'être certainement exemptes de chaux libre et, par suite, de ne pas être sujettes au gonflement.

On trouve ensuite des pâtes incuites, brunes ou grises, poreuses, qui s'éteignent peu à peu à l'humidité atmosphérique en donnant des poussières brunes. Ces incuits renferment de la chaux libre, du ferrite de chaux et des aluminates de chaux. Après une extinction partielle, ils donnent un ciment faisant prise très rapidement, mais de peu de résistance et très irrégulier.

Enfin, on trouve contre les parois du four des scories siliceuses, des verres et parfois des masses parfaitement cristallisées de wollastonite, SiO^2,CaO, matières inertes que l'on considère souvent, mais à tort, comme des roches de ciment surcuites.

Ciment à prise rapide. — La nécessité de préparer par des mélanges artificiels les pâtes des ciments portlands élève considérablement le prix de revient de ces derniers. La cuisson des mélanges naturels constituant les calcaires marneux, qui est beaucoup plus économique, peut être employée pour la fabrication des ciments de qualité ordinaire; mais ceux-ci diffèrent complètement par leur composition, leur cuisson et leur emploi des ciments portlands. L'expérience a montré que les meilleurs résultats étaient obtenus en employant des calcaires riches en argile, en cuisant peu la roche, et enfin en laissant éteindre le ciment à l'air avant son emploi[1].

Ces ciments se présentent après cuisson sous forme de pierre brune, poreuse, légère et friable, ne présentant aucune apparence extérieure de fusion. Ils paraissent renfermer, outre le silicate tricalcique peu abondant, de la chaux libre, des aluminates et des ferrites de chaux, et, en même temps, des silicates acides, tous produits résultant d'une réaction incomplète. Une extinction partielle est utile avant leur emploi pour éli-

1. Tous les ciments à prise rapide renferment une teneur élevée en acide sulfurique, sans laquelle, comme l'a montré M. Candlot, ces ciments à fort dosage argileux tomberaient en poussière au refroidissement. (Août 1903.)

Digitized by Google

miner la chaux vive; mais un séjour trop prolongé à l'air humide l'évente complètement. Cette extinction est facilitée par la porosité du ciment peu cuit. Le ferrite de chaux se reconnaît aisément à la décoloration des mortiers pendant leur prise, due à la formation de ferrite de chaux hydraté blanc, suivie bientôt d'une coloration superficielle brune au contact de l'acide carbonique de l'air, par suite de la mise en liberté de sesquioxyde de fer hydraté. Ces ciments, de qualité inférieure, n'ont pour eux que leur bas prix de revient dû à l'emploi des calcaires naturels, à la faible dépense de combustible nécessité par la cuisson et à la faible dépense du travail mécanique nécessité pour leur pulvérisation.

Chaux hydrauliques. — Les chaux hydrauliques s'obtiennent par la cuisson des calcaires argileux, ou mieux siliceux, renfermant moins de silice et d'alumine que les calcaires à ciment. La proportion de chaux libre restant après la cuisson doit être suffisante pour que son extinction amène la désagrégation complète de la masse sans l'intervention d'aucun procédé mécanique. Pour ces motifs, le prix de revient des chaux est bien moindre que celui des ciments; mais, par contre, elles ont l'inconvénient de durcir moins rapidement et moins complètement, une partie des éléments actifs ayant été détruits pendant l'extinction.

Un bon calcaire à chaux hydraulique doit être constitué presque exclusivement de silice et de carbonate de chaux, toutes les autres matières donnent des composés qui restent inertes pendant la prise, soit qu'ils soient inattaquables à l'eau, soit, au contraire, qu'étant trop facilement altérables comme les aluminates, ils s'hydratent pendant l'extinction. Le fer et l'alumine, pourtant, facilitent la cuisson, comme ils le font pour les ciments, la rendent plus économique en permettant d'élever moins la température et de la soutenir moins longtemps. A ce point de vue seul, la présence de petites quantités de ces matières peut être avantageuse. Dans les chaux de bonne qualité, l'observation montre que la proportion n'en dépasse pas 3 0/0.

Digitized by Google

L'infusibilité de la silice et de la chaux est un obstacle à leur réaction mutuelle, qui est toujours très lente et reste facilement incomplète. Même en présence d'un excès de chaux, il est difficile d'éviter la formation de silicates insuffisamment basiques et inertes. On ne peut espérer obtenir une chaux hydraulique convenable, par la cuisson d'un calcaire siliceux, que si la silice y est à un état de division, de ténuité extrême. Dans le calcaire du Teil, la silice se présente en petits grains sphériques ayant un peu moins de 1/1.000 de millimètre de diamètre. Des calcaires renfermant de la silice à l'état de sable quartzeux, dont les grains ont toujours un diamètre appréciable, ne sauraient être employés avantageusement. Mais c'est seulement la grosseur des grains de silice et non son état cristallin, comme on l'a avancé, qui la rend inapte à donner des produits hydrauliques.

Les proportions relatives de silice et de carbonate de chaux les plus convenables dans un calcaire seraient, en ne tenant compte que de la formule du silicate actif : $SiO^2,3CaO$ [1],

SiO^2	16,6
CaO,CO^2	83,4
	100,0

Mais, en réalité, il faut, d'une part, plus de calcaire pour fournir l'excès de chaux libre, qui doit par son extinction permettre d'effectuer la pulvérisation spontanée de la matière, et, d'autre part, plus de silice, une partie échappant toujours aux réactions qui restent incomplètes. Ces deux nécessités contraires se compensent partiellement, et l'observation montre que les calcaires les plus réputés se rapprochent de la composition indiquée ci-dessus.

Le degré de cuisson a une très grande influence sur la qualité des chaux ; une forte cuisson rend plus complètes les réactions de la silice et de la chaux, augmente la proportion de silicate tricalcique et, par suite, améliore de ce chef le degré

1. Le calcaire à chaux hydraulique du Teil, qui en moyenne correspond à peu près exactement à cette composition, donne par une cuisson convenable un ciment de toute première qualité, égal sinon supérieur aux meilleurs ciments portlands. (Août 1903.)

Digitized by Google

d'hydraulicité du produit. Mais, par contre, elle diminue la proportion de chaux libre, ce qui rend l'extinction plus difficile. Avec des calcaires peu siliceux renfermant plus de 3 équivalents de chaux pour 1 de silice, la cuisson ne sera jamais trop forte ; il restera toujours assez de chaux libre pour assurer l'extinction.

Il en sera tout autrement avec les calcaires ne renfermant pas plus de 3 équivalents de chaux pour 1 de silice ; une cuisson très avancée donne ce que l'on appelle les *grappiers noirs* de ciment, ou chaux limites de Vicat. Ce produit ne se pulvérise pas par extinction et peut donner un commencement de prise, comme lorsqu'il a été finement broyé, sans extinction préalable. Mais alors il se relâche au bout d'un certain temps, gonfle et finit par se désagréger sous l'influence de la petite quantité de chaux libre qu'il renferme. Si l'on fait suivre le broyage d'une extinction à l'air longtemps prolongée, de façon à la rendre complète, on obtiendra un produit hydraulique de très bonne qualité.

Une cuisson de moins en moins complète donnera des chaux dont l'extinction sera de plus en plus facile et ne nécessitera aucun broyage ; mais en même temps le degré d'hydraulicité ira en décroissant. Le degré de cuisson le plus convenable dépendra de la perfection des moyens d'extinction dont on dispose. Plus une usine fera une extinction soignée, plus elle pourra pousser la cuisson vers la production de grappiers noirs, et plus elle augmentera la qualité de ses chaux. C'est là le point qui établit la plus grande démarcation entre usines cuisant des calcaires similaires.

L'amélioration résultant de l'addition de *grappiers broyés* à la chaux est souvent contestée ; cette divergence d'opinions provient de ce que l'on réunit, sous ce même nom de grappiers, des matières très dissemblables. Le mot grappier désigne tout ce qui échappe à la pulvérisation par extinction ; c'est un mélange renfermant, d'une part, des calcaires non cuits, de la chaux mal éteinte, de la chaux noyée et déjà prise, de la wollastonite, toutes matières blanches ou jaunâtres et à peu près inertes, et, d'autre part, des grains gris noir, très

Digitized by Google

durs, qui sont du véritable ciment. La proportion de ces derniers varie, suivant la nature des chaux et leur cuisson, de plus de 50 0/0 à moins de 1 0/0. Si, dans le premier cas, l'addition des grappiers est avantageuse, elle ne peut être que nuisible dans le second cas.

L'extinction a une influence au moins aussi considérable que la cuisson sur la qualité de la chaux ; c'est généralement dans la fabrication des chaux la partie qui laisse le plus à désirer.

L'extinction ou pulvérisation sous l'influence d'une réaction chimique est un phénomène très fréquent, produit surtout par l'action des corps gazeux sur les corps solides (oxydation spontanée des pyrites, rouille du fer, hydratation de la chaux par la vapeur d'eau atmosphérique). Cette extinction est la condition indispensable de toute réaction entre corps gazeux et solides. Si le solide ne se désagrège pas, il ne se produit qu'une réaction superficielle ; le nouveau composé forme un enduit qui intercepte les contacts et fait cesser la réaction (oxydation des feuilles de zinc à l'air). L'extinction au contact des liquides est, au contraire, tout à fait exceptionnelle ; on n'en connaît que trois exemples : l'hydratation de la chaux, de la baryte et de la strontiane ; et même, dans ces cas, la division finale obtenue est moins parfaite. L'élévation de la température, qui accélère toutes les réactions chimiques, rend l'extinction plus rapide et paraît aussi la rendre plus complète en amenant l'eau à réagir à l'état de vapeur.

Dans l'extinction d'une chaux hydraulique, il faut obtenir l'hydratation complète de la chaux en altérant le moins possible le silicate. Ce résultat ne peut être obtenu qu'en opérant à une température très élevée qui maintienne l'eau employée à l'état de vapeur. Sous cet état, l'eau n'a pour ainsi dire pas d'action sur les silicates dont elle ne provoque pas l'extinction, tandis qu'elle le fait rapidement pour la chaux, les aluminates et les ferrites. L'élévation voulue de température est fournie par la chaleur considérable d'hydratation de la chaux ; on doit éviter avec le plus grand soin toutes les déperditions de chaleur en donnant aux tas de chaux un volume aussi considé-

Digitized by Google

rable que possible, et les préservant contre toute cause de refroidissement extérieur. Même dans ces conditions, l'extinction est très lente ; pour les chaux fortement hydrauliques, elle dure normalement une semaine. Mais cette durée est très variable avec la nature des chaux. Celles qui sont peu hydrauliques, soit par suite d'un défaut de cuisson, soit par suite d'un défaut de silice, peuvent s'éteindre en quarante-huit heures ; pour les grappiers, au contraire, la durée d'extinction à l'air, tant avant qu'après broyage, doit se compter par mois.

Une extinction insuffisamment prolongée donne des chaux dont la prise est très rapide, mais qui gonflent et se désagrègent à la longue. Une extinction à trop basse température donne des chaux noyées, qui, ayant partiellement durci pendant l'extinction, ne peuvent plus le faire à l'emploi, et qui, d'autre part, sont souvent par place insuffisamment éteintes par suite de l'abaissement de la température et gonflent à la longue.

L'extinction des chaux hydrauliques est donc la partie la plus délicate de leur fabrication ; il est impossible de l'effectuer sur place au moment de l'emploi ; c'est toujours à l'usine qu'elle doit être faite.

DURCISSEMENT

Le durcissement des matériaux hydrauliques se divise en deux phases : la *prise* et le *durcissement* proprement dit, dont la distinction au point de vue chimique n'est pas très nette ; mais, au point de vue pratique, ces deux phases ont une importance particulière assez grande pour mériter une étude séparée.

La *prise* n'est guère que le commencement du durcissement ; elle se caractérise par une diminution progressive de la fluidité des mortiers ; elle commence à se manifester par la persistance des solutions de continuité, des vides produits artificiellement dans la pâte, qui ne se rebouchent plus sous l'influence de la pesanteur ou de la capillarité. A partir de ce moment, le mortier n'est plus bon à être employé. Plus la prise commence

Digitized by Google

vite, plus le travail de l'ouvrier est difficile. On considère la prise comme terminée, lorsque la pâte du mortier ne cède plus sous l'influence d'efforts modérés, tels que la pression du pouce ou celle d'une tige d'acier chargée de poids (aiguille Vicat).

Les réactions chimiques qui accompagnent la prise peuvent être différentes de celles qui continuent à se produire pendant le durcissement. Mais il n'en est pas toujours ainsi; dans les chaux hydrauliques, par exemple, on ne saurait établir une distinction semblable. Dans les ciments, au contraire, qui n'ont éprouvé que peu ou pas d'extinction, il existe, en outre du silicate tricalcique, des composés dont l'hydratation devient complète au bout de peu d'instants, c'est le cas des aluminates, des ferrites de chaux et de la chaux vive. Les parties les plus ténues du silicate de chaux, la surface des grains, éprouvent aussi une hydratation assez prompte. Ces diverses réactions chimiques peuvent, au début, donner une allure très rapide au durcissement et constituent la période de prise.

Il est facile de prévoir les circonstances qui pourront faire varier la rapidité de la prise; elles sont tellement nombreuses qu'il n'y a guère d'éléments de la qualité des ciments qui ne soient susceptibles de plus grandes irrégularités. La finesse du ciment dépendant des procédés du broyage et du blutage, la porosité des grains dans les ciments cuits à basse température et rapidement, la proportion notable d'aluminates et de ferrites donnent des ciments de plus en plus rapides. Le défaut d'extinction dans la chaux hydraulique produira le même effet. Les circonstances de l'emploi, température extérieure, compositions chimiques des eaux, n'ont pas une influence moins considérable.

Lorsqu'on suit la marche de la prise au moyen d'un thermomètre, procédé d'observation plus précis que ceux qui reposent sur l'étude de l'accroissement de compacité, on remarque souvent, au début, une période d'inertie pendant laquelle la température ne s'élève pas; il semble que les réactions chimiques ne commencent pas tout de suite. Puis, au bout de quelques instants, la température se met brusquement à monter, et la prise avance rapidement. Cette particularité se

Digitized by Google

rattache très simplement aux phénomènes de sursaturation dont j'ai signalé l'existence. Tant que la dissolution se produit seule, le dégagement de chaleur est nul ou très faible, la prise ne commence pas. Ce n'est qu'au moment où commence la désursaturation par cristallisation que la prise se produit en se manifestant par un rapide dégagement de chaleur.

Le *durcissement* proprement dit est amené presque exclusivement par l'hydratation lente et progressive du silicate de chaux qui, après avoir commencé pendant la prise, se continue à peu près seule ensuite. La vitesse avec laquelle s'achève le durcissement ne présente pas grand intérêt; la dureté définitive seule importe. Il faut étudier les circonstances qui peuvent influer sur cette résistance finale. Ceci suppose que les ciments atteignent une dureté limite qu'ils conservent ensuite indéfiniment. Souvent il n'en est pas ainsi; après être passée par un maximum, la résistance décroît ensuite. Il y a donc une troisième phase dans le durcissement des ciments pendant laquelle ils éprouvent une rétrogradation plus ou moins complète. Je laisserai, pour le moment, de côté cette partie de la question, et j'y reviendrai plus loin dans l'étude des causes de destruction des ciments.

J'ai montré, au commencement de cette étude, que la dureté d'un mortier hydraulique dépendait de deux facteurs : la *cohésion* des composés cristallisés qui prennent naissance, et leur *adhérence*, soit les uns avec les autres, soit avec le sable qui leur est mêlé. Il n'y a rien à dire de la cohésion; mais il peut être intéressant de revenir sur l'adhérence, et d'étudier, avec plus de détail, les modifications souvent considérables qu'elle éprouve du fait des variations des circonstances extérieures les plus insignifiantes en apparence.

L'adhérence dépend principalement :

1° De la *nature* des corps en contact, et de l'*orientation* relative des faces de contact dans le cas de corps cristallisés;

2° De l'*étendue* des surfaces de contact.

Nature des corps en contact. — Des cristaux de nature identique, se rencontrant par suite de leur développement, se

Digitized by Google

soudent plus ou moins complètement. Si leur orientation relative est telle que la surface de contact détermine deux plans réticulaires superposables, ils pourront se réunir de façon à ne former qu'un seul individu. Dans ce cas, leur adhérence deviendra égale à leur cohésion interne; mais, en général, il n'en est pas ainsi, et l'on observe que l'adhérence de deux individus orientés d'une façon quelconque est bien inférieure à leur cohésion. On peut mettre ce fait en évidence en laissant cristalliser par refroidissement la dissolution d'un sel choisi parmi ceux qui ne présentent pas de clivages faciles et brisant à la main les groupements de cristaux obtenus. On observe que l'effort nécessaire est moindre que pour rompre un cristal isolé et, de plus, que la surface de rupture présente des facettes planes indiquant que l'arrachement s'est produit suivant les faces de contact de cristaux et non à travers ceux-ci, dont la rupture eût donné une surface irrégulière.

Lorsqu'à un corps faisant prise par lui-même, on ajoute un corps étranger inerte, du sable, par exemple, pour augmenter le volume du mortier obtenu, on doit faire entrer en ligne de compte l'adhérence du sel cristallisé pour ce corps étranger.

Cette adhérence dépend de la *nature chimique* des corps en présence et de l'*état des surfaces*.

L'expérience journalière des laboratoires montre que des sels cristallisant dans un flacon en verre adhèrent plus ou moins fortement après les parois.

Les uns se laissent briser plutôt que de s'en détacher; je citerai, par exemple, les cristaux de silicate de baryte qui se forment dans le flacon d'eau de baryte; d'autres, au contraire, se détachent sous l'influence de leur propre poids; c'est le cas du sulfate de chaux.

J'ai vérifié que ce dernier sel n'adhérait pas davantage sur le carbonate de chaux et sur le quartz, c'est-à-dire sur les éléments du sable ordinaire. L'addition de sable ne peut donc que diminuer la résistance à l'arrachement des mortiers de plâtre. Les grains ne se soudant pas au sulfate de chaux produisent simplement des solutions de continuité, diminuant la section pleine à peu de chose près, comme le feraient des bulles d'air.

Digitized by Google

Cette conclusion est pleinement d'accord avec les résultats de la pratique; on emploie toujours le plâtre sans y ajouter de sable.

L'état des surfaces joue également un très grand rôle dans l'adhérence; on sait que, pour faire le mortier de chaux, les sables les plus rugueux donnent de beaucoup les meilleurs résultats.

L'influence de la rugosité résulte d'abord de l'augmentation des surfaces de contact; il est bien évident que le développement de la surface réelle d'un morceau de verre dépoli est plus grande que celle du même morceau, s'il était poli. Mais la cause principale de cette influence de rugosité me paraît devoir être cherchée ailleurs. On observe, lorsqu'on cherche à coller un objet quelconque sur une lame de verre poli avec de la gutta-percha, du baume du Canada, corps adhérant fortement au verre, que le décollement, une fois commencé en un point, s'étend ensuite sous l'influence d'un effort très faible, et que le même fait ne se produit pas si le verre est dépoli. Ce phénomène me paraît devoir être rapproché de la facilité avec laquelle se propagent les fissures dans les corps homogènes et très résistants, tels que les verres qui, une fois fêlés, se fendent complètement sous un très léger effort, ce qui n'arrive pas avec les corps dont la cassure est rugueuse.

Étendue des surfaces de contact. — J'ai dit que le second facteur dont dépend la résistance d'un mortier est l'étendue des surfaces de contact de ces divers éléments. Cette étendue varie avec la *forme des cristaux*, avec le *volume des espaces vides* restant dans le mortier après la prise complète et avec le *mode de répartition* des espaces vides.

Forme des cristaux. — Une adhérence très faible par unité de surface, si elle est multipliée par une étendue de surface considérable, donnera comme résultante une force totale d'adhérence très grande, qui pourra même arriver à égaler la cohésion interne des cristaux, c'est-à-dire la résistance maxima que puisse présenter le mortier. La surface des cristaux

Digitized by Google

augmente d'ailleurs à mesure qu'ils sont plus allongés, qu'ils diffèrent davantage de la forme sphérique, dont la surface est un minimum. La forme de prismes allongés, que j'ai reconnue dans la cristallisation du plâtre et de tous les produits similaires, est donc éminemment favorable au développement de l'adhérence.

Volume des vides. — La quantité d'eau que l'on est obligé d'employer pour gâcher un mortier à consistance convenable est généralement supérieure à celle qui peut être solidifiée par la prise. Pour gâcher le plâtre aussi serré que possible, la quantité d'eau nécessaire est d'environ 30 0/0 de son poids, tandis que la quantité d'eau qu'il fixe n'est que 15 0/0. On emploie donc au moins deux fois trop d'eau, et généralement on met plus d'eau encore pour ralentir la prise et faciliter l'usage du mortier. Cette eau en excès reste emprisonnée et forme des solutions de continuité qui diminuent l'étendue des surfaces de contact. Si ces vides n'existaient pas, les cristaux se toucheraient sur toutes leurs surfaces, et l'adhésion serait maxima.

A mesure que le volume des vides augmente, l'étendue des surfaces de contact diminue jusqu'au moment où, les cristaux ne se touchant plus, il n'y a plus du tout prise; on se trouve simplement en présence d'une masse boueuse, formée par la suspension plus ou moins complète d'un précipité au milieu de l'eau en excès. Le volume des vides suffisant pour empêcher le contact des cristaux et, par suite, la quantité d'eau qu'un mortier peut supporter sans cesser de faire prise dépendent essentiellement de la forme des cristaux. Des prismes allongés pourront supporter un bien plus grand excès d'eau sans cesser de se toucher les uns les autres que ne le feraient des cubes.

Supposons des cubes qui soient régulièrement disséminés dans l'espace et dont les centres forment, par exemple, un réseau cubique, mais qui soient orientés autour de leur centre d'une façon quelconque. La condition suffisante pour qu'il n'y en ait plus se touchant deux à deux est que leur plus grande longueur, c'est-à-dire leur diagonale, soit au plus égale au côté du réseau cubique. Le volume des vides qu'il est aisé de calcu-

Digitized by Google

ler sera alors un peu moins du double du volume des cristaux.

Avec des prismes allongés dont la hauteur serait, par exemple, égale à dix fois leur épaisseur, qui auraient, comme les cubes précédents, leurs centres sur un réseau cubique et qui seraient orientés d'une façon quelconque, les contacts deviendront impossibles quand leur plus grande longueur, c'est-à-dire leur axe, sera égale au côté du réseau cubique. Le volume des vides sera alors 99 fois celui des cristaux, c'est-à-dire que des cristaux prismatiques 10 fois plus longs que larges pourront supporter, avant de cesser complètement de faire prise, un excès d'eau 50 fois plus grand que des cristaux cubiques.

La conclusion évidente de ces considérations est que la prise du mortier, qui renferme toujours un excès d'eau, ne pourra résulter que de la formation de cristaux très allongés; c'est bien en effet le résultat auquel conduit, en dehors de toute idée théorique, l'observation directe des faits, comme je l'ai montré plus haut.

Répartition des vides. — J'ai supposé, dans ce qui précède, les cristaux uniformément répartis et, par suite, aussi les vides. En réalité, il ne peut en être ainsi ; par place les cristaux seront plus serrés, ailleurs ils seront plus espacés. Cette répartition inégale peut avoir une très grande importance sur la résistance définitive. Reprenons l'exemple précédent des cubes régulièrement disséminés dans l'espace et ne se touchant plus, c'est-à-dire pour lesquels le rapport des volumes vides ou pleins est égal à 2 et qui forment, par suite, un système de résistance nulle. Si nous modifions leur répartition de façon à les accoler les uns aux autres le long de certaines directions, par exemple suivant les faces d'un cube limitant un volume donné, nous pourrons former un assemblage solide. Il est facile de s'assurer que la résistance à l'arrachement d'un semblable système sera moitié de celle qu'il aurait s'il n'y avait pas de vide, c'est-à-dire moitié de sa valeur maxima.

J'ai supposé ici que le rapprochement des cristaux se faisait suivant une loi déterminée, hypothèse qui peut sembler à

Digitized by Google

première vue bien éloignée de la réalité. En fait, de semblables rapprochements se produisent spontanément dans un bien grand nombre de cas et contribuent à accroître notablement la résistance des mortiers. Prenons un mortier formé d'un mélange de ciment finement pulvérisé, comme c'est l'habitude, et de sable ordinaire, c'est-à-dire assez grossier. Les grains de sable, plus ou moins arrondis, se touchent en certains points autour desquels l'intervalle qui sépare ces grains va en s'accroissant progressivement. On conçoit que, si tout le ciment pouvait être concentré dans la zone resserrée qui entoure ces points de contact, l'effet utile d'une quantité donnée de ciment atteindrait son maximum ; si, au contraire, le ciment est uniformément réparti dans tout l'intervalle des vides laissés par les grains de sable, il est bien évident que les cristaux formés, noyés dans un grand excès d'eau et éloignés pour la plupart des grains de sable, se trouveront dans des conditions de travail bien moins favorables. Or cette concentration du ciment aux points voulus peut s'obtenir très simplement par la capillarité de l'eau ; il suffit de mettre le mortier à égoutter ; les vides les plus volumineux se vident, et l'eau se retire dans les espaces les plus étroits, entraînant avec elle le ciment pulvérulent qu'elle réunit ainsi aux points voulus. On sait, en effet, que l'on double la résistance des briquettes d'essai de ciment quand, aussitôt moulées, on les met égoutter sur une surface poreuse de plâtre sec.

C'est à un groupement analogue des cristaux qu'il faut sans doute rattacher l'augmentation de résistance que prend le plâtre par dessiccation. L'accroissement de résistance ainsi produit est notable, et il l'est d'autant plus que l'excès d'eau employé au gâchage a été plus considérable. Des cylindres de plâtre secs, puis imbibés d'une solution saturée de sulfate de chaux m'ont donné à l'écrasement les chiffres suivants :

	Résistance pour 1 centimètre carré
Cylindres secs.....	56 kilogrammes.
	62 —
— mouillés.....	28 —
	30 —

Digitized by Google

La diminution de résistance a donc été exactement de moitié. On peut supposer que le mécanisme de ce phénomène est analogue à celui du durcissement de l'argile par dessiccation; mais, dans le cas du plâtre, l'effet est bien moins marqué parce que les cristaux, déjà soudés les uns aux autres, ne possèdent pas l'entière mobilité des particules d'argile. Ils peuvent seulement, sous l'influence des forces capillaires développées par l'évaporation de l'eau, s'infléchir dans l'intervalle de leurs points de suture de façon à venir se toucher et adhérer deux à deux en de nouveaux points. Ce mouvement se produira toujours dans la direction où les cristaux sont les plus rapprochés et, par suite, diminuera le nombre des solutions de continuité de la masse en augmentant, d'autre part, le volume de celles qui subsistent; ce sont les conditions les plus favorables à l'accroissement de résistance. Le retrait de la masse est très faible, car il est de l'ordre de grandeur du rapprochement des deux extrémités d'une droite qui s'infléchit légèrement ; il ne peut être comparable à celui de l'argile où les particules se rapprochent tout d'une pièce.

On voit donc, en résumé, que la grandeur de l'effort de l'adhérence et, par suite, la résistance du mortier sont intimement liées à la forme allongée des cristaux et à leur mode de répartition, conditions qui dépendent elles-mêmes des phénomènes de sursaturation.

L'allongement des cristaux est d'autant plus grand qu'ils se précipitent d'une dissolution plus fortement sursaturée; la finesse de mouture qui augmente l'étendue des surfaces de dissolution sera donc favorable au durcissement. Cette influence de la rapidité des réactions chimiques se fait particulièrement sentir pour le plâtre. On sait que ce dernier, fortement calciné, ne donne plus qu'un mortier très médiocre; l'anhydride naturel ne durcit plus du tout. Ce n'est pas, comme on le croit habituellement, par suite d'un défaut d'hydratation; l'action de l'eau n'est pas nulle, elle est seulement très lente, et l'hydrate formé se trouve en cristaux gros et courts qui adhèrent mal ensemble. Cette explication est confirmée par ce fait que l'hydrate cristallisé SO^3, CaO, 0,5HO, qui ne diffère pas du

Digitized by Google

plâtre cuit, donne une très mauvaise prise. L'absence de porosité, d'étendue des surfaces de contact avec l'eau, suffit pour modifier les conditions de la cristallisation. Les ciments à prise rapide, cuits à très basses températures, doivent sans doute à leur porosité et, par suite, à la rapidité de leur hydratation de pouvoir prendre une certaine dureté que l'on ne serait pas en droit d'attendre de produits incomplètement cuits, dans lesquels la proportion de matière active doit être relativement faible.

L'élévation de température qui accélère les réactions chimiques devrait être favorable au durcissement des ciments; mais l'expérience semble indiquer qu'entre 0 et 100°, la dureté définitive des produits de bonne qualité change peu. La limite seulement est atteinte beaucoup plus rapidement. Il est possible que la température ait une influence spéciale sur l'allongement des cristaux, de sens contraire à celle que produit une augmentation de la sursaturation. Je laisse, bien entendu, de côté les produits de mauvaise qualité, insuffisamment éteints, dont la destruction est considérablement augmentée ainsi que je le dirai plus loin.

Mais ce ne sont pas là les seules causes qui influent sur le développement des cristaux; la présence de petites quantités des matières dans l'eau de gâchage peut avoir une action très considérable. Je rappellerai, à ce sujet, les expériences de Leblanc sur la cristallisation de l'alun; mais nos connaissances sur ce sujet sont trop incomplètes pour que l'on puisse chercher à en faire aucune application au cas actuel. L'existence de semblables influences semble bien mise en évidence par la différence des résultats que l'on obtient en gâchant un ciment avec de l'eau de pluie, de l'eau de rivière, ou de l'eau séléniteuse.

Comme dernière circonstance pouvant influer sur le développement des cristaux, je signalerai le nombre des centres de cristallisation se produisant dans la liqueur sursaturée; moins il y en aura, plus les cristaux s'allongeront, plus les conditions seront favorables. Mais il est assez difficile de prévoir les circonstances qui déterminent le développement des premiers

Digitized by Google

cristaux. C'est sans doute dans cette direction qu'il faut chercher la cause des mauvais résultats obtenus avec les ciments éventés. L'hydratation à l'air de quelques centièmes seulement des éléments actifs enlève au ciment toutes ses qualités. Il ne semble pas y avoir là proportionnalité entre la cause et l'effet; la résistance finale ne devrait diminuer que de quelques centièmes si les parties hydratées se comportaient comme des matières inertes. Elles doivent, en créant à la surface de tous les grains une infinité de centres de cristallisation, s'opposer à une sursaturation convenable de la dissolution.

CAUSES DE DESTRUCTION DES MORTIERS HYDRAULIQUES

Après avoir étudié les causes du durcissement des mortiers hydrauliques, il est intéressant de passer en revue les circonstances qui peuvent amener leur destruction. Ces mortiers peuvent être employés dans trois conditions essentiellement différentes :

A l'air libre ;

Sous l'eau ordinaire ;

Sous l'eau de mer[1].

Leur destruction dans ces diverses conditions peut être rattachée à quatre causes principales : destruction de certains hydrates par *efflorescence* sous l'influence de la chaleur et de la sécheresse; hydratation accompagnée d'*extinction* de certains produits extra-basiques; décomposition des sels calcaires par *dissolution* de leur chaux; enfin, *décomposition* des mêmes sels par les sels magnésiens.

Ces diverses influences se feront inégalement sentir suivant la compacité des mortiers; par suite, leur action variera avec

1. L'étude de la décomposition des ciments à la mer a fait dans ces dernières années des progrès importants. M. Candlot a montré le rôle prépondérant du sulfate de chaux dans les désagrégations par gonflement des mortiers aussi bien sous l'action des eaux de la mer que des eaux séléniteuses. M. Maynard a étudié le mécanisme de l'élimination de la chaux des mortiers, dont la disparition se produit sans pénétration des sels de magnésie, en occasionnant un accroissement considérable de la porosité des mortiers.

Voir, p. 182, *Décomposition des ciments à la mer*. (Août 1903.)

Digitized by Google

les proportions de sable et d'eau employées au gâchage. Un mortier sans vides ne pourra s'attaquer que superficiellement à l'eau douce ou à l'eau de mer; il résistera bien plus longtemps qu'un mortier perméable. La différence sera la même que celle que l'on observe dans la dissolution d'un cristal de sucre ou d'un morceau de pain de sucre. La porosité, d'autre part, retardera la destruction par extinction en permettant au gonflement de combler les vides internes avant de faire sentir son action au dehors.

Je ne crois pas qu'il soit utile d'insister plus longtemps sur ces faits, aujourd'hui bien connus.

Ceci posé, passons rapidement en revue les diverses causes de destruction des mortiers énoncées ci-dessus.

Déshydratation à l'air sec. — Un certain nombre de sels hydratés, le carbonate de soude par exemple, perdent leur eau à l'air sec et en même temps se désagrègent, et finalement se réduisent en une poussière blanche sans cohésion. Parmi les sels calcaires hydratés, se formant pendant la prise du ciment, les aluminates de chaux sont les seuls qui m'ont paru susceptibles d'éprouver une altération semblable. Cette cause de destruction est très nette, avec les ciments à prise rapide; des briquettes laissées six mois à prendre sous l'eau et placées ensuite dans une atmosphère sèche se sont fendillées par retrait.

Il suffit, après dessiccation, de les chauffer pendant quelques minutes à 100° pour leur faire perdre moitié de leur résistance. Rien de semblable ne s'observe avec les ciments Portland de bonne qualité.

L'hydratation à l'air humide ou même à l'eau suivie de gonflement est de beaucoup la cause la plus fréquente de destruction des mortiers. La présence de matières susceptibles d'extinction, aluminate de chaux extra-basique, chaux magnésienne, ou même chaux pure, peut résulter d'un excès de carbonate de chaux dans les mélanges soumis à la cuisson, d'une cuisson insuffisante ou enfin d'un défaut d'extinction dans les chaux hydrauliques. Cet effet est d'autant plus marqué que les grains

Digitized by Google

de ciment sont plus volumineux; l'intérieur échappe à l'action de l'eau pendant le durcissement, comme je l'ai expliqué à propos de l'action de l'eau sur les aluminates, et peut ultérieurement s'éteindre au contact de l'humidité atmosphérique. Cette cause de destruction est plus redoutable à l'air que dans l'eau; certains composés susceptibles de faire prise au contact de l'eau liquide s'éteignent, au contraire, sous l'action de l'air humide. Mais si le gonflement final est plus considérable à l'air, il est par contre beaucoup plus lent à se produire.

Je citerai comme exemple un ciment assez riche en chaux provenant d'une des usines françaises les plus réputées, qui, après six mois de prise sous l'eau, avait donné des briquettes parfaitement intactes et présentant une bonne résistance. Ces briquettes, retirées de l'eau et abandonnées à l'air, ont commencé à se fendiller, au bout de trois ans, et, après la sixième année, s'étaient complètement désagrégées et réduites à l'état de masse sableuse. La poussière la plus fine, séparée par le tamisage, s'est montrée plus riche en chaux que les fragments plus grossiers. C'est donc bien certainement à l'extinction d'une petite quantité de chaux libre qu'était due la désagrégation.

Cette action différente de l'eau à l'état liquide ou à l'état gazeux peut être mise en évidence avec la plus grande facilité en expérimentant sur des sels rapidement hydratables, comme le sulfate et le carbonate de soude. Fondus et broyés finement, puis humectés d'eau liquide, ils font rapidement prise sans présenter aucun gonflement; abandonnés, au contraire, à l'air, ils s'hydratent lentement et gonflent énormément. En les enfermant dans des tubes ou simplement dans des sacs en papier, on voit bientôt l'enveloppe crever de toute part et le sel sortir par les déchirures.

Pour que l'extinction de la chaux produise des effets aussi désastreux, il faut que son extinction soit très lente et ne se complète qu'après le durcissement du mortier. La chaux obtenue par la cuisson du calcaire pur constitue une masse extrêmement poreuse qui s'éteint dans l'intervalle de quelques secondes; sous cet état, elle est peu nuisible, car son hydratation

Digitized by Google

est terminée avant le commencement du durcissement proprement dit. C'est là ce qui paraît se passer pour les ciments à prise rapide cuits à basse température et très poreux. Mais si la chaux est compacte et ne présente pas de pores possédant une surface d'attaque par l'eau extrêmement considérable, l'hydratation devient fort lente. Cette compacité est obtenue toutes les fois que la chaux se produit au contact de corps fondus qui lui servent de dissolvant et lui permettent de cristalliser. Cela se passe ainsi dans la décomposition de l'azotate de chaux, dans la calcination de la chaux du carbonate au contact de matières fusibles telles que le chlorure de calcium, les aluminates de chaux, le sulfate de chaux. Le retard est plus considérable encore lorsque la chaux cristallise en présence de magnésie avec laquelle elle se mêle intimement soit par combinaison chimique, soit par mélange isomorphe. C'est par années, dans ces cas, comme je l'ai montré plus haut, qu'il faut compter la durée de l'extinction. Il n'y a pas d'autre cause à chercher aux mauvais résultats obtenus avec les ciments magnésiens ; il est inutile d'attribuer à la magnésie une action propre. La substitution dans un ciment de la magnésie à la chaux, équivalents à équivalents, n'a qu'un résultat, celui d'atténuer l'action de l'eau, si bien que, pour une certaine teneur en magnésie, il n'y a plus du tout de prise. On ne peut obtenir un ciment susceptible de faire prise qu'en forçant beaucoup la proportion des bases. Il reste alors de la chaux et de la magnésie en excès, qui peuvent faire prise, comme la dolomie calcinée, mais de même aussi se désagrègent à la longue.

La proportion de chaux libre nécessaire pour altérer d'une façon notable les qualités d'un ciment est extrêmement faible. J'ai montré plus haut que l'addition de 1 0/0 de chaux de l'azotate à un ciment de bonne qualité suffit pour réduire de moitié sa résistance.

Cette cause de destruction me paraît mériter une attention beaucoup plus grande qu'on ne lui en accorde habituellement. Je serais porté à croire qu'au moins neuf fois sur dix c'est la seule cause de dégradation des mortiers hydrauliques employés à l'air ou à l'eau douce. Si elle échappe souvent à

Digitized by Google

l'observation, c'est que son action ne commence parfois à se faire sentir qu'au bout de plusieurs mois, c'est-à-dire longtemps après la fin des essais tels qu'on les pratique habituellement aujourd'hui.

L'*action dissolvante* de l'eau amènerait, à la longue, la décomposition totale des mortiers hydrauliques, si la carbonatation qui se produit simultanément ne les protégeait contre cette influence. Cette carbonatation est plus ou moins efficace, suivant la lenteur avec laquelle elle a lieu. Produite rapidement avec les mortiers de chaux hydrauliques qui renferment de la chaux éteinte pulvérulente, le précipité de carbonate de chaux pourra être également pulvérulent, sans adhérence, et entraîné là où il y a passage d'eau à travers les fissures de maçonnerie. Celles-ci, loin de se boucher, iront en augmentant. Avec les ciments, au contraire, où la chaux libre est moins abondante et surtout moins divisée, la réaction plus lente amènera la cristallisation adhérente du carbonate de chaux, et celui-ci finira par boucher les fissures des maçonneries et s'opposera à l'action dissolvante de l'eau. Une expérience de laboratoire que j'ai déjà rapportée plus haut met bien nettement en évidence ces deux modes différents de carbonatation. Abandonne-t-on sous l'eau du silicate ou de l'aluminate de chaux, on voit peu à peu se former, sous l'influence de l'acide carbonique de l'air, des cristaux de calcite adhérents aux parois de la fiole. Si on remplace l'aluminate ou le silicate par de la chaux éteinte, il se forme seulement à la surface du liquide des croûtes de carbonate de chaux qui tombent peu à peu au fond de la liqueur sans contracter aucune adhérence entre elles ni avec les parois de la fiole.

C'est donc seulement grâce à la carbonatation lente de la chaux que les mortiers hydrauliques peuvent échapper à l'action destructive de l'eau et résister là où le plâtre, le sulfate de chaux, qui ne se carbonate pas, finit par se dissoudre totalement.

Les *sels magnésiens de l'eau de mer* produisent une action analogue à celle de l'eau pure, mais beaucoup plus énergique. Ils dissolvent la chaux, comme l'a montré Vicat, en laissant

Digitized by Google

précipiter de la magnésie hydratée floconneuse. Un litre d'eau de mer, qui renferme 2 grammes de magnésie, peut dissoudre $2^{gr},8$ de chaux, tandis que l'eau pure n'en enlèverait au silicate que $0^{gr},052$ par litre. Il semble que la magnésie devrait, en se précipitant, cristalliser et jouer par suite le même rôle que le carbonate de chaux. Cela arriverait sans doute si la précipitation était infiniment lente ; mais, eu égard à la faible solubilité de la magnésie, à la concentration des eaux de la mer en sels magnésiens, et à celle des eaux d'imbibition du mortier en chaux, la réaction est infiniment trop rapide pour donner ce résultat.

Avec un tel pouvoir dissolvant des eaux de la mer sur le ciment, l'attaque serait aussi rapide et aussi complète qu'elle l'est pour un mortier de plâtre placé dans une eau courante, si la carbonatation progressive de la chaux ne venait la protéger contre l'action des sels magnésiens. Il ne faut pas chercher ailleurs la cause de la résistance plus ou moins prolongée des ciments à l'action destructive de la mer. Il est donc intéressant d'étudier toutes les circonstances qui peuvent favoriser la formation et la cristallisation des carbonates.

La cristallisation est d'autant plus parfaite que la carbonatation s'effectue sur des composés calcaires moins solubles. Il semble donc que l'élimination plus ou moins complète de l'hydrate de chaux serait favorable ; l'addition d'une certaine quantité de pouzzolane au ciment permettrait d'atteindre ce résultat. L'emploi comme sable de silicates de chaux inertes à l'action de l'eau, mais attaquables par l'acide carbonique, comme le sont les laitiers de hauts fourneaux, semble également devoir être recommandé. J'ai montré que ces composés font parfaitement prise dans une eau chargée d'acide carbonique. Ils ne seraient sans doute pas altérés par les sels magnésiens.

Mais le meilleur procédé pour favoriser la carbonatation serait de fournir au ciment l'acide carbonique en proportion plus considérable que ne peuvent le faire les eaux de la mer, dont la teneur en acide carbonique n'est que de 50 litres par mètre cube. L'emploi des carbonates alcalins serait bien coûteux,

Digitized by Google

mais peut-être serait-il possible d'utiliser la décomposition de certaines matières organiques par la chaux du ciment, de la sciure de bois, par exemple, soit naturelle, soit transformée en hydrocellulose pour la rendre plus altérable. On sait, en effet, que toutes les matières organiques chauffées avec de la chaux se dédoublent de telle sorte que tout leur oxygène passe à l'état d'acide carbonique ; à froid, la même réaction se produit encore, mais avec une beaucoup plus grande lenteur. Un semblable procédé permettrait de réaliser la carbonatation jusqu'au centre des maçonneries et les protégerait contre toute infiltration. Un procédé semblable était employé, intentionnellement ou non, par les Romains, dans la préparation des enduits de chaux grasse pour leurs fresques. J'ai reconnu, sur des échantillons rapportés de Pompéi, qu'ils mêlaient à la couche inférieure de l'enduit une grande quantité de fragments de paille dont il ne reste aujourd'hui que les moules. La matière organique a été complètement détruite en donnant de l'acide carbonique qui a dû contribuer à la carbonatation, aujourd'hui complète, de la chaux.

Je n'émets ces idées que comme conséquence théorique des recherches chimiques mentionnées plus haut; elles ne sauraient être acceptées qu'après avoir été soumises au contrôle direct de l'expérience.

Je n'ai pas parlé jusqu'ici de la carbonatation de la magnésie précipitée dans les pores du ciment ; elle doit se produire en même temps que celle de la chaux et même donner lieu à une cristallisation plus complète à cause de la grande solubilité du bicarbonate. De plus, le carbonate de magnésie cristallise avec une certaine quantité d'eau, condition favorable à l'obstruction des pores de la maçonnerie. Mais les hydrates de ce carbonate, stables à chaque température, ne sont pas les mêmes, et il se pourrait que les cristaux formés d'abord se détruisent ensuite en se désagrégeant par suite des variations de température ; c'est là une question qui mériterait d'être étudiée.

Je n'ai pas parlé de l'hydratation du carbonate de chaux parce que ce sel se produit ordinairement anhydre et, une fois

Digitized by Google

formé, il ne peut plus fixer d'eau à aucune température ; il est indéfiniment stable. Il existe pourtant un hydrate de ce sel $CaO,CO^2,5HO$ qui peut se produire par la carbonatation de la chaux au-dessous de 5° ; mais il est très instable, et la moindre élévation de température le transforme en carbonate de chaux anhydre pulvérulent, dénué par suite de toute résistance. Il peut être utile de tenir compte de ce fait dans le durcissement des ciments aux basses températures, surtout pour les briquettes d'expériences exposées à l'air ou placées sous une mince couche d'eau.

ESSAI DES PRODUITS HYDRAULIQUES

En terminant cette étude, j'aborderai une question qui présente un grand intérêt au point de vue pratique, celle de l'essai des matériaux hydrauliques. On peut se demander tout d'abord si leur qualité dépend de certaines conditions bien définies et, en second lieu, s'il existe des caractères permettant de reconnaître avant l'emploi dans quelle mesure ces conditions sont remplies.

La réponse à la première question est évidemment affirmative : j'ai montré qu'un ciment de bonne qualité a une composition parfaitement définie, et l'on doit admettre la réciproque : tout ciment présentant cette composition pourra donner un produit de bonne qualité s'il est broyé et ensuite gâché dans des conditions convenables. Mais les moyens de contrôler cette condition de composition nous font absolument défaut. L'analyse chimique brute n'apprend rien sur la nature des composés formés ; elle ne distingue pas un mélange de silice et de chaux, d'un silicate de chaux, un ciment simplement décarbonaté qui n'est pas susceptible de faire prise, d'un ciment véritable cuit à point.

Le seul renseignement utile que l'on puisse tirer de l'analyse chimique est de savoir si le ciment ne renferme pas un excès de base, c'est-à-dire plus de 3 équivalents de protoxyde (CaO,MgO), pour 1 équivalent d'acide (SiO^2,Al^2O^3) ; la théorie

Digitized by Google

que j'ai donnée plus haut montre, en effet, qu'avec cette proportion de base, il n'y aurait pas de chaux libre si le mélange était parfaitement homogène, mais seulement des composés susceptibles de faire prise :

$$SiO^2,3CaO \quad \text{et} \quad Al^2O^3,3CaO.$$

Le mélange et la cuisson n'étant jamais parfaits, il est préférable de se tenir un peu au-dessous de cette limite. Dans ce calcul, il ne faut pas faire entrer en ligne de compte l'oxyde de fer, puisque les ferrites s'éteignent comme la chaux ; il faut, d'autre part, défalquer des protoxydes la quantité voulue pour saturer l'acide sulfurique et le chlore, c'est-à-dire porter dans les analyses non pas l'acide sulfurique, mais le sulfate de chaux, de même pour le chlore. Ces conclusions sont pleinement d'accord avec les résultats pratiques de l'industrie des ciments. Je donnerai ci-dessous l'analyse de deux ciments en roche ; le premier de bonne qualité, le second faisant à peine prise et se désagrégeant bientôt en se gonflant, par suite de la présence d'un excès de chaux. La cuisson dans les deux cas était complète. J'exprimerai, comme je l'ai déjà fait, les résultats de ces analyses en équivalents rapportés à 1 équivalent de silice, ce qui rend les comparaisons beaucoup plus faciles.

	Ciment normal		Ciment à excès de chaux	
Pertes et divers..... 0,94 p. 100			1,82 p. 100	
SiO^2.....	1,00	1,21	 1,00	1,17
Al^2O^3.....	0,21		 0,17	
Fe^2O^3.....	0,04		 0,03	
CaO.....	3,29	3,37	 3,71	3,76
MgO.....	0,08		 0,05	
CaO,SO^3.....	0,015		 0,01	
$\frac{\text{Bases}}{\text{Acides}} = 2,78$			$= 3,2$	

L'analyse *élémentaire* d'un ciment ne peut donc indiquer qu'une limite de composition au delà de laquelle tous les produits obtenus sont certainement mauvais. L'analyse *immédiate*, si elle était possible, pourrait seule jeter quelque jour sur les qualités d'un ciment. Rivot avait proposé, dans cette voie, de

Digitized by Google

LIBRARY OF THE UNIVERSITY

doser la chaux libre par l'action dissolvante de l'eau ; cet essai se fait encore dans la plupart des laboratoires. En réalité, il n'a aucune valeur, puisque les ciments cuits, comme je l'ai fait voir, ne renferment pas de chaux libre. Celle que l'on obtient ainsi provient de la décomposition du silicate basique, décomposition très incomplète, en quarante-huit heures, puisque l'hydratation complète demande des mois entiers. De sorte que, par ce procédé, on ne mesure guère que la rapidité d'attaque, c'est-à-dire la finesse plus ou moins grande du ciment.

J'ai essayé, sans succès, diverses méthodes d'analyse immédiate plus ou moins détournées : action des sels ammoniacaux, mesure calorimétrique de la chaleur de dissolution dans les acides, examen de lames minces au microscope ; mais je n'ai réussi par aucune de ces méthodes à obtenir des résultats concluants.

S'il est impossible de vérifier les conditions de composition, on peut chercher, sans se préoccuper de la composition, si le ciment, après durcissement, remplit les conditions de solidité voulues.

Ces essais mécaniques jouissent aujourd'hui d'une grande faveur, bien qu'en réalité ils ne soient guère plus instructifs que l'analyse chimique.

Les essais analogues faits pour les métaux sont, il est vrai, excellents, car ils mesurent directement les conditions d'allongement et de résistance qui définissent la qualité du métal. Cette qualité, après emploi, restera identique à elle-même aussi longtemps qu'une cause étrangère ne sera pas venue détruire ou altérer le métal.

Pour les ciments, le problème est tout autre ; ils éprouvent, en effet, à partir du moment de leur prise, une lente évolution qui peut mettre plusieurs années avant d'atteindre sa limite. Cette limite seule est intéressante à connaître et les essais qui doivent être faits à courte échéance ne peuvent rien apprendre à son sujet. Ils donnent seulement la tangente à l'origine d'une courbe dont on aurait besoin de connaître l'asymptote à

Digitized by Google

l'infini, et il n'y a aucune relation entre ces deux extrémités de la courbe, séparées généralement par un maximum d'importance variable.

Certains ciments très basiques, magnésiens ou non, qui donnent de très belles résistances pendant les essais, finissent, après plusieurs années, par se désagréger complètement; l'asymptote se confond alors avec l'axe des coordonnées. Je rapporterai ici quelques exemples empruntés à l'intéressant ouvrage de M. Candlot sur le ciment portland.

Les nombres du tableau donnent l'effort d'arrachement de briquettes de 16 centimètres carrés de section :

	7 jours	1 mois	3 mois	6 mois
(1) Ciment à excès de chaux....	350	650	606	506
(2) — incomplètement cuit.	568	712	609	412
(3) Poussières lourdes de ciment.	295	410	510	560

On voit que des essais à un mois, les seuls réellement pratiques, donnent une supériorité énorme aux ciments contenant de la chaux libre, qui sont pourtant d'un emploi si dangereux; les poussières lourdes, provenant de la pulvérisation spontanée de ciments peu calcaires, dont la prise est lente, mais qui prennent à la longue une très grande dureté, seraient placées loin derrière.

A mon avis, les essais mécaniques devraient être dirigés dans une voie différente. Il faudrait les conduire de façon à mettre en relief les causes de destruction, en exagérant ces dernières par tous les moyens possibles. L'élévation de la température permet d'obtenir aisément le résultat voulu.

Les résistances obtenues à chaud ne sont certainement pas égales à celles que l'on aurait obtenues à froid par un durcissement plus longtemps prolongé, mais elles paraissent néanmoins classer les divers produits dans un ordre comparable à celui que l'on obtiendrait par des essais prolongés à froid pendant un temps très long. En tout cas, ce mode d'essai des matériaux hydrauliques semble donner des résultats bien plus conformes à la réalité des faits que celui qui est habituellement employé. Je donnerai comme exemple une série d'expériences que j'ai faites comparativement sur des chaux du Teil,

Digitized by Google

les plus réputées de France, sur les chaux de Pavier, réputées comme de bonne qualité, et sur des chaux de seconde marque provenant de diverses usines d'un même département :

	ESSAI A FROID				ESSAI A 80°	
	1re semaine	3e semaine	6e semaine	Gonflement	1re semaine Résistance	1re semaine Gonflement
	kilogr.	kilogr.	kilogr.		kilogr.	
Chaux du Teil.....	12,5	19,5	39	nul	69,0	nul
— de Pavier.....	3,6	6,5	17	id.	48,0	id.
1.....	19,5	33,0	51	faible	30,0	15 p. 100
2.....	8,0	13,0	33	id.	7,5	30 —
3.....	16,5	21,0	27	id.	15,0	30 —

Ces nombres expriment l'effort d'écrasement par centimètre carré de petits cylindres de 2 centimètres de hauteur et 2 centimètres de diamètre.

On voit par ce tableau que les essais faits à froid donnent une grande supériorité aux chaux de qualité inférieure ; cet excès initial de résistance résulte uniquement d'un défaut d'extinction, c'est-à-dire d'une fabrication peu soignée. Les essais à chaud placent, au contraire, immédiatement ces divers produits à leur place respective et manifestent par un gonflement considérable le défaut d'extinction des chaux de seconde qualité.

Pour faire ces essais, on peut laisser les briquettes prendre pendant vingt-quatre heures à la température ordinaire et les immerger dans un bain-marie chauffé à une température voisine de 100°. Il faut éviter de les placer dans une eau en ébullition qui, par son agitation, désagrégerait les briquettes dont la prise n'est pas assez rapide. Le résultat obtenu, dans ce cas, serait plus complexe, étant fonction à la fois de la rapidité de la prise et de la dureté définitive. Des chaux à prise lente, comme celle du Teil, pourraient être désagrégées complètement, tandis que des ciments très médiocres à prise rapide résisteraient à cette agitation. Une durée de cuisson de quarante-huit heures dans l'eau chaude paraît suffire pour obtenir la majeure partie des effets de gonflement et, par consé-

Digitized by Google

quent, de désagrégation interne que l'on se propose de mettre en évidence. Au bout de sept jours, la résistance maxima paraît être atteinte.

Ces essais à l'eau chaude pourraient être complétés par une dessiccation à 100° dans l'air sec qui amène la destruction des hydrates peu stables. Par ce mode de comparaison, on remet encore à leur place réelle certains produits dont les essais faits à froid et après une durée de prise trop courte pourraient intervertir le rang. Certains ciments à prise rapide, tels que ceux de Vassy dont l'infériorité vis-à-vis des ciments de Portland ne fait de doute pour personne, peuvent cependant donner parfois des chiffres de rupture supérieurs dans les essais faits à un mois. Si, au contraire, avant de briser les briquettes, on les porte après dessiccation dans de l'air chauffé à 100°, on voit les ciments à prise rapide perdre moitié de leur résistance, tandis que les ciments à prise lente n'éprouvent aucun changement.

ESSAI A LA RÉSISTANCE APRÈS SEPT JOURS DE PRISE

	Briquettes	
	non chauffées	chauffées à 100°
Ciment rapide de Vassy...	630, 650, 750	400, 325, 340
— du Teil.....	480	460, 430
— portland.....	625	640

Il me semble que de pareils essais combinés avec des mesures de rapidité de la prise, donnée également utile à connaître, permettraient de juger de la valeur d'un ciment avec beaucoup plus d'exactitude que ne le font les procédés d'essai actuels. Mais je dois ajouter immédiatement que mes expériences sur ce sujet ne sont pas assez nombreuses pour permettre, dès à présent, d'affirmer l'exactitude absolue de ce mode de classification des produits hydrauliques. De nombreuses expériences devraient être encore faites avant qu'on puisse songer à le faire passer dans la pratique.

Il n'existe donc actuellement aucun procédé d'essai méritant une confiance quelconque, le seul moyen de juger de la qualité des matériaux hydrauliques est de s'assurer de l'identité

Digitized by Google

du produit que l'on considère avec un produit similaire ayant la même provenance et employé avec succès depuis de longues années[1]. A ce point de vue particulier, le but des essais doit être seulement d'arriver à cette constatation d'identité ; les résultats seront d'autant plus certains que l'on aura établi l'identité d'un plus grand nombre de caractères différents : composition chimique, chaleur de dissolution, densité, résistance, etc., etc. Si l'on veut faire un choix, il faudra s'adresser aux caractères qui permettent d'établir les plus grandes différenciations entre produits similaires, c'est-à-dire à ceux qui sont susceptibles des plus grandes variations et en même temps des mesures les plus précises. Il n'est pas nécessaire, à ce point de vue particulier, de s'adresser à des caractères ayant une relation quelconque avec les qualités nécessaires pour l'emploi du ciment. (Thèse de doctorat soutenue devant la Faculté des Sciences de Paris en 1887.)

1. Cette façon d'envisager les essais en les réduisant à un simple contrôle d'identification a été extrêmement nuisible aux progrès de l'industrie des produits hydrauliques, et l'on tend aujourd'hui de plus en plus à abandonner ce point de vue. Si l'on n'arrive pas encore à définir des essais de qualité suffisant dans tous les cas pour un classement exact des différents produits hydrauliques en vue de leurs différentes applications, on a cependant dans ces derniers temps fait des progrès importants dans cette voie.

Les essais à chaud donnent une sécurité absolue contre la présence des expansifs (chaux ou magnésie).

Voir, page 132, *Essais à chaud des produits hydrauliques.*

Les essais mécaniques à 28 jours donnent, au moins pour les ciments portlands, les indications suffisantes de qualité, parce qu'avec les finesses des poudres aujourd'hui employées ces ciments ont, après un mois, pris la majeure partie de leur résistance.

Pour la résistance à la décomposition chimique par les eaux salines (eau de la mer ou eau séléniteuse), on n'a encore aucune méthode précise, mais les recherches poursuivies de différents côtés font espérer une prochaine solution. (Août 1903.)

Digitized by Google

Digitized by Google

QUATRIÈME PARTIE

(AOUT 1903)

SUR LA CONSTITUTION, LA TEMPÉRATURE DE CUISSON ET L'ANALYSE CHIMIQUE DES CIMENTS

Dans mon mémoire de 1887, j'avais indiqué deux formules définissant les limites entre lesquelles doit être renfermé un bon ciment portland. La proportion de chaux comptée en équivalents doit être inférieure à trois fois la somme des quantités de silice et alumine comptées de même en équivalents. La chaux en excès par rapport à cette formule reste, en effet, libre et donne lieu par son extension aux accidents trop connus d'expansion :

$$\frac{CaO}{SiO^2 + Al^2O^3} \leq 3.$$

Le fer étant compté avec l'alumine et la magnésie avec la chaux.

D'autre part, la proportion de chaux doit être supérieure à trois fois la différence entre les quantités de silice et d'alumine toujours comptées en équivalents. Ceci pour éviter la formation du silicate dicalcique pulvérulent sans aucune valeur hydraulique.

Je n'avais pas à ce moment fait d'expériences synthétiques pour la vérification de cette formule, me figurant que la température de cuisson des ciments était beaucoup plus élevée qu'elle n'est en réalité et ne pouvait être obtenue au laboratoire. Depuis, j'ai eu l'occasion de faire ces expériences. Elles ont complètement vérifié l'exactitude de la limite supérieure

Digitized by Google

en chaux. Des expériences de M. Newberry et de M. Michaelis ont confirmé le même fait. Ce dernier a préparé par fusion au chalumeau oxhydrique un ciment ayant la composition suivante et présentant une stabilité absolue :

Silice	20,78
Alumine	5,83
Oxyde de fer	2,71
Chaux	69,42

Ce ciment est exactement représenté par la formule :

$$SiO^2,3CaO + x(Al^2O^3,Fe^2O^3,3CaO).$$

En ce qui concerne la limite inférieure de la teneur en chaux, celle que j'avais indiquée est beaucoup trop basse, on obtient une très forte proportion de poussières avant d'avoir atteint cette limite. Elle avait été calculée en partant de la formation hypothétique du silico-aluminate :

$$2SiO^2,Al^2O^3,3CaO$$

et admettant que le silicate dicalcique ne commençait à paraître que lorsque toute l'alumine était engagée dans une semblable combinaison et qu'il ne restait plus d'aluminate. En réalité, les équilibres qui se produisent au sein de la masse à demi fondue donnent naissance à la formation de silicate dicalcique avant la disparition complète des aluminates.

Ces résultats s'appliquent aux expériences de laboratoire dans lesquelles on opère sur des matières amenées à une finesse extrême et soumises à une cuisson très prolongée pour amener sûrement tous les produits à leur état stable de combinaison. Mais, dans la fabrication industrielle où les mélanges sont moins parfaits, la cuisson moins uniforme, il faut toujours se tenir à un dosage en chaux un peu inférieur à celui de la formule supérieure que j'ai donnée. M. Newberry a montré que la formule pratique la meilleure consistait à admettre que l'alumine ne prenait que 2 équivalents de chaux, de telle sorte que la formule normale d'un ciment portland serait donnée par l'expression :

$$SiO^2,3CaO + x(Al^2O^3,2CaO).$$

Digitized by Google

On peut, avec des matériaux quelconques, en employant cette formule, constituer à coup sûr une pâte qui, par la cuisson, donnera un bon ciment portland, et cela sans aucun tâtonnement.

Pratiquement, dans les usines, on ne compare que les poids bruts de chaux et de matière argileuse sans tenir compte des équivalents. On dose les ciments portlands avec une proportion d'argile de 20 à 22 sur 100 de matière crue (France) ou de 1 d'argile pour 1,8 à 2,2 de chaux dans le produit cuit (Allemagne). Ces dosages sont bons pour les ciments de composition moyenne, dans lesquels la proportion de fer et d'alumine est environ la moitié de celle de la silice. Elles sont alors d'accord avec les formules en équivalents données plus haut. Mais ces relations pondérales seraient tout à fait fausses si on voulait les appliquer à des matières premières, comme celles des usines du Teil, dans lesquelles le fer et l'alumine ensemble ne représentent pas le 1/10e du poids de la silice. Dans ce cas, les formules en équivalents, toujours exactes, peuvent seules être employées.

La formule en équivalents conduit pour les deux cas extrêmes : 1° d'un ciment ne renfermant ni fer ni alumine ; 2° un poids de fer moitié de celui de l'alumine et un poids de ces deux oxydes ensemble moitié de celui de la silice, aux valeurs suivantes des indices pondéraux :

	Matière crue	Matière cuite
$Fe^2O^3 + Al^2O^3 = 0$	16,6	1/2,8
$Fe^2O^3 = 1/2Al^2O^3$	20,5	1/2,17
$Fe^2O^3 + Al^2O^3 = 1/2SiO^2$		

L'existence du silicate tricalcique, base des formules que j'ai indiquées, a été confirmée par M. Newberry, qui a réussi à le reproduire synthétiquement par fusion au chalumeau oxhydrique d'un mélange en proportion convenable de silice et de chaux. On obtient ainsi un produit possédant toutes les propriétés des véritables ciments portlands.

Température de cuisson. — J'ai pu obtenir une très bonne cuisson des ciments portlands de composition ordinaire au laboratoire à la température de 1.400°, montre 14 de Seger, à

Digitized by Google

condition d'opérer sur des matières bien fines, très intimement mêlées et chauffées pendant au moins une heure à cette température. Mais c'est là une température limite au-dessous de laquelle il ne faudrait pas descendre. La cuisson industrielle doit avoir lieu à une température moyenne un peu plus élevée pour donner une cuisson uniforme dans tout un four où la température varie nécessairement d'un point à l'autre.

Des expériences très complètes ont été faites sur ce point, aux Etats-Unis, par M. Campbell, en employant un petit four d'expérience tournant, comme on en emploie en grand dans ce pays pour la cuisson industrielle. Il a déterminé la température minima à partir de laquelle le ciment ne renfermait plus de chaux libre, n'est plus expansif, et la température maxima à laquelle on peut le porter sans qu'il colle dans le tube et cesse d'avancer sous l'influence du mouvement de rotation. C'est, en effet, une sujétion résultant de l'emploi des fours tournants d'être obligé de régler d'une façon très précise la température. Dans les fours ordinaires intermittents, au contraire, l'excès de cuisson n'occasionne pas les mêmes difficultés.

Le tableau suivant donne, pour différentes compositions des ciments, la température minima nécessaire pour que le ciment soit invariable de volume, c'est-à-dire ne renferme plus de chaux non combinée, et la température maxima au-dessus de laquelle il colle au four :

		Température	
Teneur en fer et alumine	Indice	Minimum	Maximum
8,2 0/0	51 0/0	1545	1653
8,5	60	1467	1491
13,7	64	1438	1438
13,2	53	1478	1545

On remarquera ce fait très important que, plus le ciment est pauvre en alumine et fer, c'est-à-dire en matières fondantes, plus l'écart entre les deux températures limites est écarté et, par suite, plus la cuisson doit être facile à conduire. On voit donc que, dans le cas des fours tournants, et cela serait sans doute aussi vrai des fours coulants et des fours Hofmann, on doit avoir avantage à employer des pâtes peu alumineuses

Digitized by Google

malgré la température un peu plus élevée, nécessaire pour la cuisson. Cette diminution de la teneur en alumine est, en même temps, très profitable à la qualité du ciment.

Analyse chimique. — L'analyse complète d'un ciment se fait au moyen des méthodes générales bien connues dont il n'y a rien de particulier à dire. Mais les analyses courantes de la fabrication ne portent que sur certains éléments plus importants à connaître. Les dosages doivent être rapides et en même temps très précis. La réunion de ces deux conditions crée des difficultés spéciales. J'ai été amené à m'occuper de quelques-uns de ces dosages, et j'indiquerai rapidement ici les résultats de ces études.

1° *Détermination du résidu argileux.* — Dans la fabrication du ciment portland, on doit un grand nombre de fois par jour vérifier la composition des pâtes, c'est-à-dire déterminer la proportion centésimale du résidu insoluble.

J'ai cherché à me rendre compte de la rapidité maxima avec laquelle on pouvait conduire cette analyse sans cesser d'avoir des résultats exacts, et voici le mode opératoire auquel je me suis arrêté :

Dessiccation pendant un quart d'heure à l'étuve à 150° de la matière étendue en couche mince sur une feuille de papier.

Peser 2 grammes et attaquer par 100 centimètres cubes d'une solution d'acide azotique ou chlorhydrique à 10 0/0 portée à l'ébullition.

Maintenir pendant cinq minutes une ébullition très violente pour bien chasser tout l'acide carbonique. Neutraliser par l'ammoniaque en évitant d'en ajouter un excès et faire bouillir encore cinq minutes. Le précipité composé du résidu inattaqué et de 2 à 3 centigrammes de fer et d'alumine reprécipités par l'ammoniaque est jeté sur un filtre et lavé au moyen d'une pissette avec 300 centimètres cubes d'eau également bouillante.

Le résidu est calciné et pesé.

Il ne faut pas une heure pour l'ensemble de ces opérations.

Digitized by Google

Un cas particulier présente une difficulté spéciale, c'est celui où le calcaire renferme la pyrite de fer. Le soufre s'y trouve assez souvent à cet état dans les calcaires bitumineux. Pendant la calcination la pyrite dégage une partie de son soufre à l'état d'acide sulfureux, tandis que l'autre se fixe à l'état d'acide sulfurique sur les bases du résidu argileux. Il en reste une quantité plus ou moins grande suivant la température de la calcination, et, dans plusieurs calcinations successives, on voit le poids du précipité diminuer. Il faut dans ce cas faire la calcination à une température très élevée, supérieure à 1.000°, pour être sûr de chasser la presque totalité de l'acide sulfurique. Cette cause d'erreur peut fausser de 1 0/0 le poids total du résidu argileux, c'est-à-dire donner par exemple 21 0/0 là où il n'y a en réalité que 20 0/0 d'argile.

Il faut bien remarquer que ce mode de déterminer l'indice d'une pâte de ciment, très convenable pour assurer la régularité de la fabrication, ne permet pas de calculer *a priori* la somme exacte des quantités de silice, alumine et fer contenues dans le ciment et qui définissent son indice d'hydraulicité. C'est qu'en effet le résidu argileux inattaqué par cette méthode de dosage renferme de 5 à 10 0/0 de protoxydes (chaux, magnésie et alcalis).

Voici, à titre d'exemple, la composition de quelques résidus argileux de calcaires à ciment ou à chaux hydraulique :

	Montreuil	Valdonne	Senonches	Brantigny
Silice	64,8	66,0	73,8	60,2
Alumine	18,2	22,0	18,5	25,5
Oxyde de fer	6,5	7,4	4,2	6,9
Chaux	1,6	1,3	2,3	0,6
Magnésie	6,6	0,9	1,2	1,6
Alcalis	2,3	2,4	0,0	5,2

Lorsque l'on veut déterminer la proportion exacte de la silice, de l'alumine et du fer ensemble, il faut toujours partir du produit cuit, soit du ciment fabriqué, soit de la pâte cuite au laboratoire à une température assez élevée pour rendre attaquable la totalité du résidu argileux, c'est-à-dire au moins

Digitized by Google

1.200°. L'analyse est plus délicate à cause de la difficulté d'insolubiliser complètement la silice et de ne pas entraîner dans la précipitation de l'alumine et du fer une partie de la chaux. La méthode de beaucoup la plus précise et la plus rapide est celle de H. Sainte-Claire Deville, qu'il avait appelée méthode de la voie moyenne et qui est plus généralement aujourd'hui connue sous le nom de méthode des azotates.

Elle consiste à attaquer le ciment, 2 grammes par exemple, par 10 centimètres cubes d'acide azotique concentré et d'évaporer doucement à sec, puis chauffer à une température convenable pour décomposer sûrement les azotates de fer et d'alumine. Il suffit pour cela de chauffer jusqu'à apparition bien nette des vapeurs rutilantes indiquant la décomposition de l'azotate de chaux, qui se produit à une température de 400, environ. Les azotates de fer et d'alumine se décomposent vers 200° en donnant des vapeurs incolores d'acide azotique.

H. Sainte-Claire Deville recommande de reprendre par une solution bouillante d'azotate d'ammoniaque pour redissoudre la chaux. Ce procédé ne convient pas pour les matières renfermant de l'acide sulfurique comme les ciments. Le sulfate de chaux chauffé à 400° se transforme en anhydrite et n'est plus soluble qu'avec une extrême lenteur. Avec des lavages même très prolongés, on retrouve toujours de la chaux et de l'acide sulfurique dans les eaux de lavage.

Il est préférable de fondre le résidu sec avec 10 grammes d'azotate d'ammoniaque en cristaux et d'élever la température jusqu'au commencement de décomposition de ce sel, qui se reconnaît à une ébullition accompagnée d'épaisses fumées blanches. On laisse refroidir, on ajoute 10 centimètres cubes d'eau, puis l'on fait bouillir quelques instants; on filtre et on lave à l'eau bouillante.

Il semble dans ces conditions que le sulfate de chaux soit attaqué et qu'il se forme un sel double avec l'ammoniaque qui est immédiatement soluble.

2° *Dosages des matières volatiles.* — Ce dosage, et la séparation des différentes matières volatiles, est particulièrement intéressant dans le cas des chaux, car la teneur exacte en

Digitized by Google

eau permet de calculer la proportion de chaux libre, ou chaux non combinée qui existe dans la matière cuite, et la qualité de la chaux est d'autant plus grande que cette proportion de chaux est moindre. Celle de l'acide carbonique est également intéressante à connaître, car elle donne la proportion d'incuits passés dans la chaux marchande. Très souvent ces dosages sont tout à fait inexacts, parce que l'on oublie une troisième matière volatile très fréquente dans les chaux, qui est le charbon non brûlé. On détermine la perte totale à la calcination, on dose directement l'acide carbonique en le dégageant par un acide et mesurant la perte de poids, et l'on fait la différence de ces deux nombres pour calculer l'eau.

J'ai eu l'occasion d'analyser une chaux et un ciment de grappier qui renfermaient :

	Chaux	Grappier
Eau	9,0	4,4
Acide carbonique	8,1	9,3
Coke	4,8	7,1

En ne tenant pas compte de ce dernier corps, on aurait trouvé par différence une quantité d'eau de une fois et demie à trois fois trop forte.

Le procédé de dosage le plus exact de l'eau est de faire une véritable analyse organique de la chaux et de recueillir l'eau dans un tube à acide sulfurique.

On peut par la même opération déterminer l'acide carbonique et le coke. Pour cela, on recueille la fraction de l'acide carbonique qui se dégage dans le tube à potasse. Puis, après la fin de l'opération, on fait par le procédé usuel le dosage de l'acide carbonique restant dans la matière. En le réunissant au précédent, on a le carbone total de la matière, y existant soit à l'état libre, soit à l'état d'acide carbonique. En faisant un dosage direct de l'acide carbonique préexistant dans la matière naturelle avant la combustion du coke, on a l'acide carbonique réel et par différence on calcule le coke.

Si l'on veut se dispenser de monter une grille à analyse organique, on peut doser directement le coke et l'acide carbonique, puis calculer l'eau par différence. On fait le dosage du

Digitized by Google

coke en attaquant la chaux par l'acide chlorhydrique concentré de façon à dissoudre la chaux et la majeure partie de la silice, on lave par décantation, à l'eau distillée d'abord, puis avec une solution de potasse pour dissoudre la silice précipitée et enfin de nouveau avec de l'acide dilué. On sèche et on pèse; puis on brûle et on pèse le résidu de sable pour le défalquer du premier poids trouvé. Cette méthode très exacte a l'inconvénient d'être un peu longue, car les décantations demandent pas mal de temps, le charbon, en poudre souvent très fine, ne se déposant pas facilement.

Dosage des alcalis. — Le dosage des alcalis est extrêmement long et délicat par les méthodes générales de l'analyse chimique, aussi ne le fait-on presque jamais. Les chaux et ciments ne renferment généralement pas plus de quelques millièmes d'alcalis, et l'on n'en trouve pas à l'analyse à moins d'expériences d'une très grande précision. Cependant ces quelques millièmes d'alcalis à peine visibles jouent parfois un rôle extrêmement important, très nuisible en particulier dans la cuisson. Ils se volatilisent dans des parties chaudes du four et viennent s'accumuler dans des parties plus froides. Ils occasionnent ainsi dans les fours coulants des collages qui s'opposent à la descente des matières. Ils ont en outre une certaine influence sur la rapidité de prise et tendent à l'accélérer.

Voici une méthode très simple et très exacte, mais assez lente pour faire ce dosage :

Dix grammes de chaux ou de ciment finement porphyrisés au mortier d'agate sont mis en suspension dans l'eau bouillante, 100 centimètres cubes, par exemple, pendant une heure. Puis on laisse en présence le ciment et l'eau pendant une huitaine de jours en agitant de temps en temps une ou deux fois par jour. L'ébullition première a eu pour objet d'hydrater la majeure partie du ciment sans le laisser se prendre en masse. Il est facile ensuite par une agitation modérée de le remettre tous les jours en suspension. Pendant les huit jours de digestion, l'acide sulfurique et l'alumine dissous au premier moment se reprécipitent en totalité à l'état de sulfo-aluminate

Digitized by Google

et d'aluminate de chaux. Le liquide filtré ne renferme plus que des alcalis avec de la chaux.

On ajoute quelques gouttes de phénol phtaléine et on fait passer un courant de CO^2 jusqu'à disparition de la couleur rouge, puis on fait bouillir quelques instants jusqu'à réapparition d'une légère coloration rose pour détruire le bicarbonate de chaux formé. On filtre de nouveau et on dose alcalimétriquement les carbonates alcalins existant seuls dans la liqueur au moyen d'une solution normale décime d'acide chlorhydrique en présence d'hélianthine.

Digitized by Google

EXTINCTION ET SILOTAGE DES CHAUX ET CIMENTS[1]

La chaux vive, c'est-à-dire la chaux non combinée aux acides et anhydre, mise au contact de l'eau, s'y combine directement pour former un hydrate :

$$CaO + H^2O = CaO,H^2O.$$

Cette réaction chimique est accompagnée d'un phénomène connu sous le nom d'*extinction*, qui joue dans l'industrie des produits hydrauliques un rôle d'une importance capitale. Cette extinction consiste dans la désagrégation de la chaux, qui se transforme en une matière pulvérulente constituée par l'hydrate $CaOH^2O$. Si la quantité d'eau employée suffit juste à l'hydratation, la poussière obtenue est sèche, et présente l'aspect de la farine; si l'eau, au contraire, est en excès, on obtient une pâte plus ou moins liquide suivant la quantité d'eau employée. Mais le fait capital de cette extinction est que, lorsqu'elle se produit dans une capacité close ou à peu près, elle occasionne le développement de pressions énormes qui s'exercent contre les parois de cette capacité. Le mécanisme du développement de ces pressions est absolument inconnu ; il ne provient pas, comme on pourrait le croire, d'une augmentation de volume résultant de la réaction chimique, car, bien au contraire, le volume de l'hydrate de chaux formé est inférieur à la somme des volumes, de la chaux et de l'eau combinée, d'une quantité égale au tiers environ du volume de cette eau. Le foisonne-

1. *Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale* (1895).

Digitized by Google

ment qui accompagne l'extinction de la chaux résulte uniquement de l'accroissement du volume apparent de la matière, dont les grains s'écartent en laissant entre eux des vides. Quoi qu'il en soit, le développement des pressions considérables ne saurait faire de doute; il est démontré par la rupture des vases dans lesquels on éteint de la chaux, quand ils ont été même très incomplètement remplis de chaux vive, ou encore par un fait bien connu : la rupture des briques qui renferment après la cuisson de petits morceaux de chaux vive provenant de fragments de calcaire laissés dans la pâte.

L'action désagrégeante produite ainsi dans l'extinction de la chaux intervient de deux façons bien différentes dans l'industrie des produits hydrauliques : elle joue un rôle éminemment utile dans la fabrication des chaux hydrauliques, où elle permet la pulvérisation de la chaux cuite sans dépense de force motrice et partant d'une façon très économique ; elle joue, par contre, un rôle désastreux dans les cas trop fréquents de produits hydrauliques mal fabriqués, qui renferment encore de la chaux vive au moment de l'emploi. L'extinction de cette chaux, quand elle ne s'effectue que postérieurement à la prise du mortier, amène la désagrégation complète, ou, tout au moins, si elle est en minime proportion, développe des tensions internes qui prédisposent le mortier à céder sous l'action de la gelée, de l'eau de mer, et, en général, de tous les agents de destruction.

Ce sont là des faits bien connus de tous les fabricants de chaux et de ciments, et l'on pourrait croire que cette question de l'extinction de la chaux est depuis longtemps épuisée, que les intéressés n'ont plus rien à apprendre sur ce sujet. En fait, aucune opinion n'est moins justifiée; aujourd'hui encore, les chaux bien éteintes sont tout à fait l'exception, et, trop souvent, les produits hydrauliques livrés au commerce, chaux ou ciment, renferment de la chaux vive qui occasionne dans les travaux des mécomptes regrettables. C'est qu'ici, comme dans toute industrie, l'empirisme ne peut jamais donner une sécurité complète et remplacer l'étude méthodique des phénomènes mis en œuvre.

Dans cette note, on passera successivement en revue les

Digitized by Google

diverses circonstances qui influent sur le *phénomène d'extinction;*

Les procédés pratiques employés dans l'industrie pour éteindre la chaux vive : l'*extinction proprement dite* et le *silotage.*

Étude du phénomène d'extinction. — L'intensité de l'action désagrégeante du phénomène d'extinction et la rapidité de sa production varient avec diverses circonstances que les expériences de laboratoire permettent de définir avec précision. D'une manière générale, on peut admettre que l'intensité de l'action désagrégeante croît avec la rapidité de son développement; c'est d'ailleurs cette dernière qui a été étudiée jusqu'ici avec le plus grand soin, et, par ce motif, ce sera la seule dont il sera question dans cette étude préliminaire. C'est elle aussi qui est la plus importante à considérer pour les applications pratiques qui font l'objet essentiel de cette note.

La chaux très poreuse, obtenue par la calcination rapide du carbonate de chaux, à une température juste suffisante pour sa décomposition, c'est-à-dire au voisinage de 900°, s'éteint instantanément au contact de l'eau. Au contraire, la chaux compacte, obtenue par la décomposition d'un sel fusible comme l'azotate, demande, pour son extinction, de vingt-quatre à quarante-huit heures. En général, la durée d'extinction est comprise entre ces deux limites extrêmes, d'autant plus longue que la compacité est plus grande. Cette compacité, d'ailleurs, croît avec la température et la durée de la cuisson, et surtout avec la présence de matières fusibles au contact de la chaux, silicates, aluminates ou autres.

La magnésie anhydre se comporte comme la chaux, avec cette seule différence que l'intensité et la rapidité du phénomène d'extinction sont beaucoup moindres. La magnésie faiblement calcinée s'hydrate complètement en quelques jours au plus; quand elle est fortement calcinée, au contraire, son extinction demande, à la température ordinaire, des mois, peut-être même des années pour s'achever complètement. Les

Digitized by Google

mélanges de chaux et de magnésie obtenus par la calcination des calcaires magnésiens se comportent d'une façon intermédiaire entre celle de la chaux et celle de la magnésie.

L'élévation de la température accélère considérablement la rapidité de l'extinction et l'intensité de son action désagrégeante; à 100°, les chaux les plus compactes sont complètement éteintes au bout de trois heures, et la magnésie même fortement calcinée, au bout de six heures. L'action désagrégeante est accrue dans la même proportion. Ce sont là des faits d'une importance capitale pour les usages pratiques; c'est sur leur mise en œuvre que reposent en premier lieu l'extinction des chaux hydrauliques, et en second lieu les méthodes d'essais à chaud, qui permettent de déceler dans les produits hydrauliques l'existence de la chaux vive.

Extinction des chaux hydrauliques. — Les chaux hydrauliques sont obtenues par la cuisson de calcaires siliceux, qui se transforment, sous l'action de la chaleur, en un mélange de silicate de chaux, qui est l'élément hydraulique proprement dit, et de chaux vive qui, par son extinction, servira à la pulvérisation de la matière. La chaux éteinte ainsi obtenue est un élément inerte, qui ne contribue pas au durcissement; il y a donc intérêt à en réduire la proportion au minimum, strictement suffisant pour assurer la pulvérisation. La quantité de chaux vive subsistant ainsi après cuisson dépend de la proportion de silice contenue dans le calcaire et de l'intensité de la cuisson, éléments dont on dispose par le choix de la pierre à chaux et la quantité de combustible employé. Pour pouvoir réduire la proportion de chaux libre au minimum, il faut évidemment se placer dans les conditions où l'extinction produit l'action désagrégeante maxima; c'est-à-dire qu'il faut l'effectuer à la température la plus élevée possible. En pratique, la température des tas de chaux en extinction peut atteindre 200°; cette élévation de température est obtenue par le seul dégagement de chaleur résultant de l'hydratation de la chaux. Mais il faut prendre toutes les précautions nécessaires pour éviter les déperditions de chaleur extérieures; avoir des

Digitized by Google

tas de chaux d'une grande épaisseur et d'une certaine largeur, et surtout avoir une production considérable, de telle sorte que le front du tas s'avance rapidement, de façon à ce qu'au moment du dégagement maximum de chaleur, la chaux soit déjà enfouie assez profondément. Dans ces conditions, on arrive à éteindre complètement des chaux qui, mouillées en fragments isolés et à froid, commencent à peine à se fendiller, et finissent, au bout d'un certain temps, par se réagglomérer complètement par l'hydratation du silicate.

Quand on veut, en petit, pour des essais de laboratoire, éteindre une chaux hydraulique, il faut l'éteindre à la vapeur en la plaçant dans un vase flottant sur un bain-marie chauffé à l'ébullition, ou, mieux encore, sur une solution saturée bouillante de chlorure de calcium dont le point d'ébullition est à 150°.

Dans l'industrie, l'extinction des chaux hydrauliques comprend quatre phases distinctes :

1° La chaux en pierre est imbibée d'eau en l'arrosant après l'avoir étendue en couche mince sur le sol devant le tas. L'eau est absorbée par la pierre poreuse en raison du phénomène physique de la capillarité, et il ne se produit au début ni réaction chimique, ni extinction, sauf pour les pierres insuffisamment cuites, ou insuffisamment siliceuses. La quantité d'eau à employer doit être environ une fois et demie la quantité qui doit rester en combinaison, soit 10 à 15 0/0 du poids de la chaux, suivant sa nature. Cet excès est nécessaire en raison des pertes par évaporation qu'amène l'échauffement de la masse. Il n'en faut pas un trop grand excès parce que le silicate de chaux, en fixant une partie de cette eau en excès, perd la propriété de durcir, et que, d'autre part, son évaporation, en amenant un trop grand refroidissement, s'oppose à l'extinction complète de la chaux. Les chaux noyées sont, en même temps, insuffisamment éteintes, ce dont on ne se méfie généralement pas; elles sont, pour ce motif, doublement dangereuses à employer.

2° La chaux, aussitôt mouillée, est relevée à la pelle sur le front du tas, qui doit être encore chaud de façon à élever la

Digitized by Google

température de la nouvelle couche ajoutée; sous l'influence de cette élévation de température, l'hydratation de la chaux vive se produit en commençant l'extinction et dégageant ainsi une nouvelle quantité de chaleur. Mais cette phase de l'opération ne peut pas amener l'extinction complète parce que la chaleur dégagée par les premières parties d'eau combinée provoque aussitôt une élévation de la température suffisante pour provoquer la vaporisation, et, par suite, l'expulsion de l'eau non encore combinée. Une partie de cette eau se répand dans l'atmosphère, où elle est définitivement perdue; l'autre va pénétrer dans les parties moins chaudes du tas, où elle contribue à l'achèvement de l'extinction. Pour obtenir un avancement assez rapide du front du tas, de façon à lui garder une température assez élevée, il faut que sa largeur soit proportionnée à la production de l'usine; il ne faut, dans aucun cas, que la largeur soit assez réduite pour que le refroidissement par les parois latérales abaisse trop la température moyenne de la masse. La largeur du tas, dans les usines bien organisées, ne descend pas au-dessous de 3 mètres. On ne peut donc pas fabriquer dans de bonnes conditions la chaux hydraulique en opérant trop en petit.

3° La chaux, après la première période d'extinction rapide, renferme encore un excès de chaux libre, mais plus d'eau disponible pour compléter l'extinction. Cette eau indispensable sera fournie à l'état de vapeur par les nouvelles quantités de matières ajoutées sur le tas; mais l'extinction est encore très incomplète si l'on a affaire à une chaux suffisamment siliceuse et bien cuite; il reste des parcelles de chaux vive plus ou moins complètement emprisonnées par le silicate en excès. En même temps, la température de la matière s'étant abaissée, une certaine quantité d'eau pourra se fixer sur les silicates. Cette hydratation partielle du silicâte dans la troisième phase de l'extinction de la chaux peut être démontrée par l'expérience suivante. On met au fond d'un petit tube à essai en verre quelques grammes de cette chaux partiellement éteinte, et on la chauffe brusquement à 150°, en plongeant dans un bain de chlorure de calcium bouillant la partie inférieure du

Digitized by Google

tube qui renferme la chaux. On voit au bout de quelques instants de la vapeur d'eau venir se condenser vers le haut du tube dans les parties froides ; or, à cette température, l'hydrate de chaux est absolument indécomposable, les hydrates du silicate et des aluminates de chaux peuvent seuls abandonner leur eau. L'existence de ces hydrates était importante à établir, parce qu'elle joue un rôle important dans l'achèvement de l'extinction de la chaux vive.

4° Dans la quatrième période, la chaux éloignée du front du tas ne peut plus recevoir de vapeur des matières nouvelles qui commencent à s'éteindre ; elle ne peut d'ailleurs pas davantage en recevoir de l'atmosphère, car la vapeur d'eau ne saurait pénétrer au fond de ces tas épais de matières pulvérulentes qui sont très peu perméables, et cependant l'extinction de la chaux vive continue progressivement. La preuve en est que, si on prend dans un tas semblable provenant d'une chaux bien cuite les parties éteintes depuis quarante-huit heures, et que l'on en fasse du mortier, celui-ci, après avoir fait prise, finira à la longue par se fendre et se désagréger. Si, au contraire, on prend dans le même tas de la chaux éteinte depuis quinze jours, le mortier sera excellent, l'extinction de la chaux vive sera devenue complète. On peut d'ailleurs démontrer que cette extinction peut se faire indépendamment de toute intervention de vapeur d'eau étrangère à la masse. Il suffit de prendre la chaux de quarante-huit heures, de l'enfermer dans un flacon bouché à l'émeri, et de l'y abandonner pendant quelques mois. En s'en servant alors on constate qu'elle ne gonfle plus, et il est bien certain que, dans ces conditions, elle n'a pas emprunté de vapeur d'eau à l'extérieur. L'extinction de la chaux vive se produit dans ces conditions exclusivement aux dépens de l'eau fixée sur les silicate et aluminate de chaux, qui abandonnent peu à peu leur eau pour la céder à un corps qui en est plus avide que lui. Le mécanisme de cette opération est d'ailleurs très simple. On sait que la formation et la décomposition des hydrates sont, à chaque température, limitées par une certaine tension déterminée de vapeur d'eau. Pour l'hydrate de chaux, cette tension

Digitized by Google

limite de dissociation, d'efflorescence est de 1 atmosphère à 450°; elle atteint la même valeur pour le silicate de chaux vers 150°. Elle décroît d'ailleurs avec la température suivant une loi identique à celle que suit la tension de vapeur de l'eau pure. Il en résulte que, pour l'hydrate de chaux à la température ordinaire, cette tension doit être égale à une fraction inappréciable de 1 millimètre de mercure, tandis que pour le silicate de chaux elle atteint plusieurs millimètres de mercure. A 100°, elle n'est pas encore de 1 millimètre pour le premier de ces corps, elle est de plusieurs centimètres de mercure pour le second. Il en résulte que, dans une masse pulvérulente renfermant du silicate de chaux hydraté, l'atmosphère confinée dans les vides renfermera de la vapeur d'eau à une tension égale à celle de dissociation de cet hydrate. Cette vapeur hydratera progressivement la chaux vive restante, et, au fur et à mesure de son absorption, sera remplacée par une nouvelle quantité abandonnée par le silicate, dont la décomposition ne s'arrête qu'après le rétablissement de sa tension propre d'efflorescence. Cet échange progressif de l'eau entre le silicate et la chaux vive se fera d'ailleurs d'autant plus rapidement que la température sera plus élevée, d'une part parce que la vitesse de toutes les réactions chimiques croît rapidement avec la température, d'autre part parce que la tension d'efflorescence du silicate croît rapidement avec la température. Des expériences faites en petit au laboratoire indiqueraient que l'achèvement de l'extinction des chaux dans ces conditions demanderait, à la température ordinaire, quelques mois et, à 100°, une dizaine de jours au plus. L'expérience des usines montre que l'extinction des chaux de bonne qualité doit durer plus de huit jours, et, qu'en laissant la chaux au tas pendant quinze jours, on est dans de très bonnes conditions.

Cette prolongation indispensable de l'extinction est négligée dans un trop grand nombre d'usines; c'est la raison principale sinon exclusive de la qualité inférieure de la plupart des chaux hydrauliques. Dans toute usine où l'on voit, comme cela arrive fréquemment, l'extinction arrêtée au bout de quarante-huit

Digitized by Google

heures, on peut être assuré que les produits fabriqués laissent à désirer. Il n'y a, en effet, que deux alternatives. Si la chaux est bonne comme composition chimique et comme cuisson, son extinction est alors certainement incomplète, et elle gonflera à l'emploi. Si, au contraire, l'extinction est réellement complète au bout de quarante-huit heures, c'est que la chaux a été trop peu cuite ou est trop peu siliceuse ; elle sera insuffisamment hydraulique, et ne pourra pas atteindre un durcissement égal à celui des bonnes chaux hydrauliques. L'amélioration de l'extinction entraînerait un grand progrès dans la fabrication des chaux hydrauliques sans exiger une élévation importante du prix de revient.

Silotage des ciments. — Les ciments, après leur cuisson, ne devraient pas du tout renfermer de chaux libre ; en fait, ils en renferment presque toujours de petites quantités en raison de l'imperfection inévitable des mélanges employés dans la fabrication des ciments artificiels, ou de l'irrégularité de la composition des bancs calcaires employés dans la fabrication des ciments naturels. C'est pour ce motif que les ciments employés trop frais donnent souvent des mécomptes à l'emploi, qui disparaissent quand on laisse le ciment quelques mois en magasin avant de l'employer. Cette présence de chaux libre est absolument normale dans les ciments de grappiers, obtenus par le broyage du résidu de l'extinction des chaux hydrauliques. Le procédé employé pour remédier à ce défaut est le silotage, qui consiste à mettre les ciments moulus en magasin dans des cases plus ou moins profondes, et à l'y abandonner à lui-même. On admet généralement que la chaux libre du ciment s'éteint aux dépens de l'humidité contenue dans l'air. Cette explication est tout à fait inadmissible, parce que la vapeur d'eau ne pénétrerait que trop lentement au sein de la masse pulvérulente, et même ne pénétrerait pas du tout parce qu'elle est absorbée totalement par la couche superficielle du tas de ciment. Le mécanisme du silotage est exactement le même que celui de la quatrième phase de l'extinction des chaux hydrauliques. La preuve en est : que l'effet du silotage

Digitized by Google

est le même dans un flacon en verre bouché à l'émeri et dans les grandes cases ouvertes de l'industrie, quand on y laisse le ciment en place sans le remuer. Seulement, le temps nécessaire pour achever l'extinction de la chaux libre des ciments est beaucoup plus long que pour les chaux hydrauliques, parce que les ciments sont complètement froids quand ils sont mis en silos ; pour la même raison, l'extinction est beaucoup plus longue en hiver qu'en été.

De cette explication théorique du silotage, résulte une conséquence pratique importante : c'est que l'effet utile de cette opération est absolument subordonné à l'introduction préalable, dans les ciments, d'une quantité d'eau proportionnée à la quantité de chaux à éteindre. C'est là un fait qui, une fois admis dans les usines, permettra de tirer régulièrement du silotage tout l'effet utile qu'il comporte. Dans l'état actuel, l'eau qui intervient dans cette opération est empruntée à des origines très diverses et souvent insuffisantes.

Dans la fabrication du ciment portland, l'eau est empruntée, pendant le refroidissement dans le four, à l'air qui traverse la masse pour aller achever la cuisson dans la partie supérieure du four. Cette eau est absorbée exclusivement par les incuits, dont la porosité augmente les surfaces de contact avec l'air. Quand on broie le ciment tout venant, on a ainsi, dans le ciment, l'eau nécessaire pour le silotage. Dans le cas où l'on trierait à part les roches bien cuites pour produire un ciment de première qualité, on ne trouverait plus dans ces roches, à la sortie du four, les quantités d'eau nécessaires ; la pratique des usines a montré que, dans ce cas, il y avait intérêt à abandonner ces roches, avant le broyage, pendant un certain temps à l'air, même à la pluie, ou mieux à les arroser de façon à les hydrater superficiellement.

Dans la fabrication du ciment de grappier obtenu en broyant les résidus de l'extinction des chaux hydrauliques, l'eau provient de l'extinction de la chaux ; seulement le mode de fabrication employé a pour effet de séparer rapidement les parties hydratées de celles qui ne le sont pas. L'on fait en effet une série de broyages successifs, qui ont pour effet d'enlever dès

Digitized by Google

le début les parties les plus tendres, c'est-à-dire les parties hydratées. La presque totalité de celles-ci part dans le broyage léger pour chaux lourde, et la petite partie qui reste part dans le broyage pour grappier de ciment proprement dit, de telle sorte qu'il n'y en a plus du tout dans la sablette. Pour arriver, dans ces conditions, à trouver l'eau nécessaire au silotage de cette dernière, il faut remuer fréquemment le tas de ciment pour ramener à l'intérieur la couche superficielle qui s'est hydratée à l'air. Il en résulte que cette opération se prolonge des mois entiers, et ne se fait que d'une façon très irrégulière. Il y aurait intérêt à introduire au moment du broyage l'eau indispensable à l'extinction, par une addition de chaux lourde ou de briquettes de ciment déjà hydraté, ou de tout autre façon.

Si l'on se reporte à ce qui a été dit plus haut de l'influence de l'élévation de la température sur l'extinction de la chaux, on est conduit à penser que l'on réaliserait un grand progrès dans le silotage des ciments en l'effectuant à chaud, ce qui pourrait être réalisé facilement au moyen de tuyaux de vapeur logés dans les parois et le sol des cases à ciment. En maintenant une température voisine de 100°, on arriverait certainement à terminer en moins de quinze jours l'extinction des produits les plus riches en chaux vive, tels que les ciments de grappiers[1]. Ce procédé de silotage permettrait sans doute de réaliser la fabrication, tentée jusqu'ici sans succès, de ciment naturel, en employant des calcaires non alumineux. L'absence de fusibilité résultant de l'absence d'alumine a le grand avantage de permettre facilement la cuisson de ces ciments au four coulant; son inconvénient, par contre, est de rendre impossible la combinaison intégrale de la chaux avec la silice ; le produit obtenu est, à ce point de vue, analogue au ciment de grappiers. Des expériences industrielles faites avec des calcaires semblables ont donné un ciment qui, neuf fois

1. Les expériences entreprises dans la direction que j'avais indiquée ont montré que, dans tous les cas, l'achèvement de l'extinction des poudres pouvait être obtenue en quelques heures. Plusieurs usines aujourd'hui emploient ce procédé pour la régularisation de leur fabrication. (Août 1903.)

Digitized by Google

sur dix, présentait à l'usage un gonflement énorme, le rendant impropre à tout emploi; mais quelques échantillons qui, accidentellement, ne renfermaient pas de chaux libre, ont donné des résistances supérieures à celles qu'atteignent les meilleurs ciments portlands. On peut supposer qu'avec un silotage méthodiquement conduit et surtout effectué à chaud, tous les inconvénients résultant de la présence de la chaux libre auraient pu être évités. En tout cas, ces ciments, qui gonflaient énormément au moment de leur fabrication, ne gonflent plus du tout aujourd'hui après quelques années de conservation dans des flacons bouchés à l'émeri. Il y a là une fabrication nouvelle, dont l'essai mériterait d'être repris[1].

1. Ces essais ont été repris industriellement et ont donné les résultats annoncés. (Août 1903.)

Digitized by Google

SUR L'ESSAI A CHAUD DES PRODUITS HYDRAULIQUES[1]

La présence d'expansifs, c'est-à-dire de chaux et de magnésie non éteintes, constitue, au point de vue de l'emploi, un des défauts les plus graves que puissent présenter les produits hydrauliques. L'extinction tardive de la chaux et de la magnésie, postérieurement à la prise du mortier, peut en amener la désagrégation et compromettre ainsi la solidité des maçonneries. Un procédé d'essais permettant de reconnaître sûrement et rapidement ces expansifs présente certainement une importance capitale. On a depuis longtemps proposé dans ce but l'emploi de la chaleur, qui accélère et augmente considérablement le gonflement amené par l'extinction des expansifs.

Sous la première forme donnée à ce procédé, on se contentait d'observer à la vue l'importance des fissures qu'entraîne le plus souvent ce gonflement. J'ai fait remarquer depuis longtemps les inconvénients de ce mode opératoire. Il est toujours mauvais de se contenter, dans une détermination expérimentale, d'appréciations faites de sentiment et par suite toujours contestables. Cela est particulièrement grave quand cette détermination doit servir de base à un essai de réception, c'est-à-dire mettre en jeu des intérêts pécuniaires souvent considérables. A côté de cette raison plutôt d'ordre moral, j'ai fait valoir une raison de fait plus décisive encore, c'est que, parfois, des gonflements énormes (plus de 30 0/0 en volume) peuvent se produire sans fissures apparentes. Cela arrive en

1. *Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale* (1898).

Digitized by Google

particulier quand les produits essayés sont suffisamment fins et homogènes. Or le remplacement de l'observation à l'œil par une mesure proprement dite est non seulement possible, mais même très facile. Cette modification du procédé primitif d'essai à chaud doit donc être adoptée sans discussion possible; il reste seulement à choisir le mode de mesure le plus convenable. Celui que j'ai proposé tout d'abord, consistant à mouler la pâte dans un moule métallique fendu suivant une génératrice et portant, soudées de part et d'autre de la fente, deux longues aiguilles dont on mesure l'écartement terminal, a été assez généralement adopté en France; son emploi est déjà introduit dans quelques cahiers des charges. Il m'a semblé, qu'avant de laisser son adoption devenir plus générale, il y avait lieu de l'étudier de plus près et de le comparer à d'autres procédés analogues.

Les procédés de mesure du gonflement comparés entre eux ont été au nombre de trois :

Procédé des moules fendus (Le Chatelier);

Procédé des épingles (Klebe);

Procédé des briquettes comprimées (Prüssing, Le Chatelier).

Procédé des moules fendus. — La définition de ce procédé, telle qu'elle a été arrêtée sur ma proposition par la commission française des méthodes d'essais, est la suivante :

« On emploiera, pour ces essais, des éprouvettes cylindriques de $0^{m},03$ de diamètre et de $0^{m},03$ de hauteur, confectionnées dans les moules en laiton d'une épaisseur de $0^{mm},5$. Ils seront fendus suivant une génératrice et porteront, soudées de chaque côté de la fente, deux aiguilles de $0^{m},15$ de longueur; l'augmentation de l'écartement des extrémités de ces aiguilles donnera une mesure du gonflement.

« Les moules aussitôt remplis seront immergés dans l'eau froide. Une fois la prise terminée, et dans un délai qui n'excédera pas vingt-quatre heures au delà de cette prise, la température de l'eau sera élevée progressivement à 100°, en un temps qui devra être compris entre un quart d'heure et une demi-heure.

Digitized by Google

« La température de 100° sera maintenue pendant six heures consécutives, et on laissera ensuite refroidir pour faire les mesures finales. »

Il est important de se conformer strictement aux indications données ici, car la grandeur de l'écartement des pointes et des aiguilles varie sur chacune des conditions de l'essai et en particulier avec les dimensions du moule métallique.

Un même ciment portland A, gonflant notablement à l'eau chaude, sans pourtant gonfler à l'eau froide, a été essayé dans les moules d'un diamètre uniforme de 30 millimètres, dans lesquels la hauteur du moule et l'épaisseur de ses parois étaient au contraire variables.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant. Les chiffres de la colonne *gonflement* donnent le nombre de millimètres dont la distance des pointes a varié.

Hauteur	Épaisseur	Gonflement
30 millimètres	1mm,0	29mm,0
30 —	0 5	37 5
30 —	0 25	45 0
20 —	0 5	40 0
10 —	0 5	34 0

Une seconde série semblable a été faite avec un mélange à poids égal du même ciment A et d'un ciment B ne gonflant pas, de façon à faire la même comparaison dans un cas où le gonflement fût moindre :

Hauteur	Épaisseur	Gonflement
30 millimètres	1mm,0	8mm,2
30 —	0 5	12 0
30 —	0 25	10 2
20 —	0 5	7 5
10 —	0 5	7 2

Procédé des épingles. — Ce procédé, imaginé par M. Klebe, élève du professeur Bauschinger, a été préconisé particulièrement par le Dr Michaelis. Il consiste à implanter, vers le commencement de la prise, dans une briquette de ciment de forme quelconque d'ailleurs, deux épingles ordinaires à une distance déterminée. Aussitôt la prise faite, on mesure exactement une première fois la distance de ces deux épingles, puis

Digitized by Google

une seconde fois après l'action de l'eau chaude. Pour cette mesure, M. Klebe emploie (*fig.* 1) une lame taillée en forme de coin dont les arêtes portent une division en millimètres.

Il m'a semblé que quelques détails pouvaient être modifiés dans les dispositions expérimentales recommandées par l'auteur de ce procédé en vue d'en augmenter encore la simplicité.

Pour entrer les épingles à une distance déterminée l'une de l'autre, M. Klebe emploie une plaque percée de deux trous ayant exactement le diamètre des épingles. Cela oblige à couper au préalable la tête des épingles pour pouvoir, sans les arracher, enlever la plaque à travers laquelle elles ont été enfoncées. On peut supprimer cette opération préalable et se servir d'épingles de diamètre quelconque, en employant un patron en métal disposé comme le montre la figure 2. Soient : AB, la briquette de ciment, dont la forme extérieure reste pour le moment indéterminée ; C et D, les deux épingles qui sont appuyées dans deux angles formés par deux petites lames de métal soudées obliquement aux deux extrémités du diamètre d'une plaque de métal circulaire, dont on ne conserve que les parties voisines de ce diamètre. Cette plaque porte en son centre et au-dessus une petite tige E, qui sert à la prendre ; en dessous, une aiguille F, qui sert à la maintenir en place sur la briquette.

Une fois les épingles enfoncées, on fait tourner le système en tenant le bouton entre les doigts, l'aiguille inférieure servant d'axe de rotation, et on l'enlève lorsque les épingles sont dégagées.

Pour mesurer les distances des épingles, il faut avoir soin de ne pas forcer le coin, qui pourrait les écarter ou, tout au moins, les faire fléchir.

Le premier point à étudier était le degré de comparabilité des mesures faites par cette méthode. Les briquettes employées avaient la forme de prismes carrés de 30 millimètres de côté et 60 millimètres de hauteur. Les épingles étaient implantées à 45 millimètres de distance sur une des faces latérales. Les deux arêtes du coin employé pour les mesures étaient inclinées l'une sur l'autre au 1/10 de sorte que chaque millimètre de la graduation correspondait à $0^{mm},1$ de changement de la distance relative des épingles.

Digitized by Google

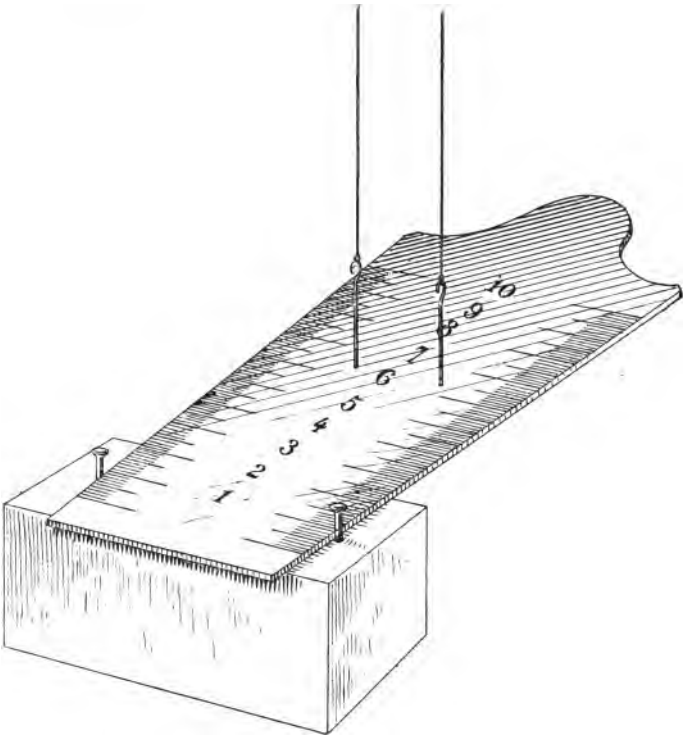

Fig. 1.

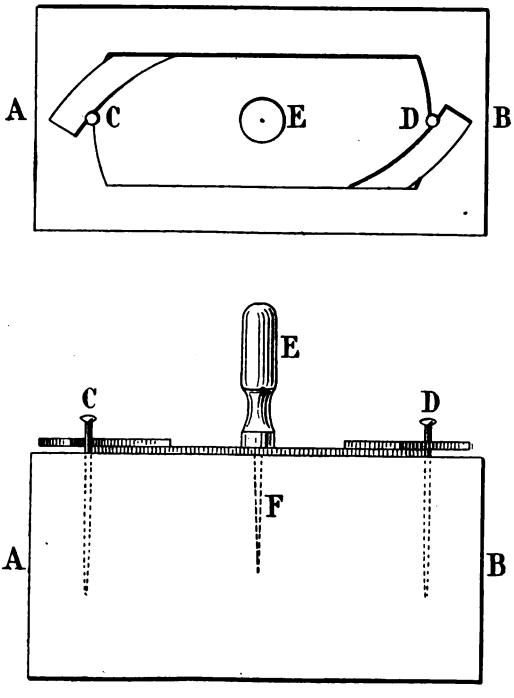

Fig. 2.

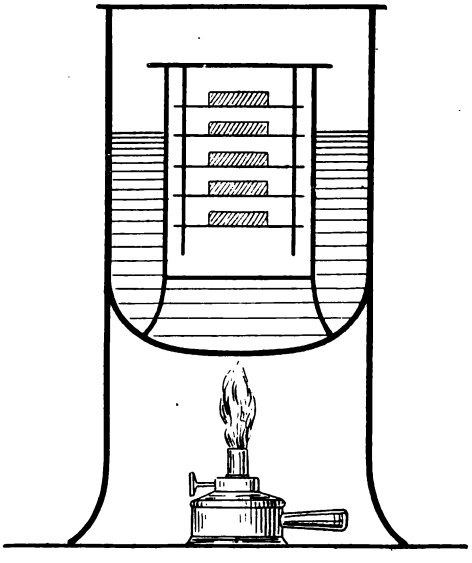

Fig. 3.

PLANCHE II.

Digitized by Google

Digitized by Google

Le tableau ci-dessous donne l'écartement des aiguilles en 1/10 de millimètre après action de l'eau chaude. Sur une même ligne horizontale, on a placé les résultats obtenus dans des expériences simultanées. Ces expériences ont été faites avec les mêmes ciments que les précédentes.

1re série. Ciment A.....	32,5	30	31
2e série. 0,5 de ciment A + 0,5 de ciment B..	4,5	4	6

Les briquettes de la première série sont fendillées et parfois déjetées, de telle sorte que, suivant le point d'implantation des aiguilles, les résultats auraient pu varier notablement. Pour se rendre compte de l'importance des écarts pouvant ainsi se produire, on a fait de nouvelles séries en implantant sur une même briquette deux groupes d'épingles, les unes près d'un bord, les autres près de l'autre.

3e série. Ciment A.....	35,5 et 41	43,5 et 39
4e série. Ciment C.....	27 et 29,5	28,5 et 28

Il y avait lieu de chercher ensuite si le gonflement observé avec un ciment donné est indépendant des dimensions des briquettes. Pour se placer dans des conditions tout à fait comparables, on a, dans une première série, placé sur une même briquette rectangulaire deux séries d'épingles, les unes parallèles à la grande dimension du prisme, et distantes entre elles de 45 millimètres, et les autres perpendiculaires à la direction précédente, et distantes entre elles de 25 millimètres. Les dimensions du prisme, dans les deux directions correspondantes, étaient de 60 millimètres et de 30 millimètres. Ces expériences sont les mêmes que celles dont on tire les nombres des séries 3 et 4 du tableau précédent. On donnera ici, pour faciliter la comparaison, non plus les allongements bruts observés, mais le quotient de ces allongements par les distances respectives des aiguilles (25 et 45 millimètres), c'est-à-dire les allongements relatifs pour 100 :

Série 3	Grande dimension.....	8,4	9,4	8,9
	Petite dimension.....	8	7,8	7,9
Série 4	Grande dimension.....	6,3	6,4	6,35
	Petite dimension.....	5,7	5,5	5,6

Digitized by Google

On voit donc que le gonflement relatif est un peu plus grand suivant la plus grande dimension. Pour s'assurer que c'était bien là un fait général, on a mesuré le gonflement d'une baguette de 200 millimètres de longueur et 10 millimètres de côté. Le gonflement trouvé pour le même ciment a été de 11,3 0/0.

En résumé, ce procédé des épingles est, quand on se place dans des conditions identiques à elles-mêmes, au moins aussi comparable que celui des moules à aiguilles ; mais comme, avec ces derniers, les résultats obtenus dépendent des formes et dimensions des briquettes essayées, celles-ci doivent donc être définies si l'on veut instituer un procédé d'essais qui soit comparable à lui-même.

2° **Procédé des galettes comprimées.** — Les deux procédés de mesure du gonflement à chaud qui viennent d'être décrits ont l'inconvénient d'exiger, pour leur emploi, un temps relativement long. L'immersion des briquettes dans l'eau chaude ne peut avoir lieu qu'après l'achèvement complet de la prise, qui demande généralement plusieurs heures et même plusieurs jours dans le cas des chaux hydrauliques. Ces retards n'ont pas grande importance si les mesures sont faites en vue d'essais de réception dont la durée est toujours très longue. Il en est tout autrement quand ces essais ont pour but de contrôler la marche de la fabrication dans une usine ; la rapidité est alors la qualité la plus importante à leur demander.

J'ai pensé que l'on pourrait accélérer l'essai à chaud en supprimant le durcissement préalable des briquettes, ou plutôt en le remplaçant par une agglomération mécanique obtenue par la compression d'une pâte très sèche. On obtient ainsi des briquettes assez solides pour pouvoir être immédiatement maniées sans accident ; il n'est pas possible de les immerger dans l'eau chaude, qui les délayerait immédiatement, mais on peut les chauffer sans aucun risque dans une étuve humide. Le gonflement est beaucoup plus régulier qu'avec les briquettes ordinaires ; il ne se produit pas de fissures ; toute la masse gonfle uniformément. Les briquettes peuvent doubler de dimensions sans se désagréger ; des ciments semblables, essayés

Digitized by Google

par les autres procédés, tomberaient en bouillie dans l'eau chaude et ne pourraient se prêter à aucune mesure.

Les expériences faites par cette méthode ont montré que, dans des conditions identiques, les résultats sont bien comparables entre eux.

Dans une première série d'expériences, on a employé des galettes de 80 millimètres de diamètre et 10 millimètres d'épaisseur, gâchées avec 15 0/0 (quand la proportion correspondant à la pâte normale est de 25 0/0) et comprimées à une pression de 30 kilogrammes par centimètre carré. Des épingles ont été implantées en trois points formant les sommets d'un triangle équilatéral et distants entre eux de 45 millimètres. Les déplacements relatifs de ces épingles, exprimés en 1/10 de millimètre après un séjour de trois heures à l'étuve humide à 100°, ont été :

	I	II	Moyenne
1re série.....	19,5-21-19,5	19,5-18-17,5	19 soit 4,2 0/0
2e série.....	26-27-26	28-26,5-27	26,7 — 5,9

Ces expériences ont été faites avec le même ciment A que précédemment, mais un peu plus éventé. Dans la première série, les briquettes ont été portées à l'étuve vingt-quatre heures après leur confection, dans la seconde immédiatement après leur confection. On remarque que, dans la première série, l'écart extrême avec la moyenne est de 2 unités et dans la seconde de 3 unités. Or chaque mesure comporte deux lectures faites à une unité près chacune. Les écarts ne dépassent donc pas ceux qui doivent résulter des erreurs de lecture.

Il était utile de se rendre compte de l'influence de la pression, de la quantité d'eau de gâchage et de la dimension des briquettes sur la valeur du gonflement observé. Une série d'expériences faites dans ce but a porté sur deux séries de galettes, les unes de 78 millimètres de diamètre, les autres de 21 millimètres, avec deux proportions d'eau de gâchage 10 et 15 0/0 et avec des compressions qui ont varié de 10 kilogrammes à 80 kilogrammes par centimètre carré pour les grandes briquettes, de 250 kilogrammes à 2.200 kilogrammes par centimètre carré pour les petites.

Digitized by Google

Dans le tableau ci-dessous, les gonflements sont exprimés en 1/10 de millimètre :

GALETTES DE 78 MILLIMÈTRES DE DIAMÈTRE

	Pression en kilogrammes par centimètre carré								Gonflement moyen 0/0
	10	20	30	40	50	60	70	80	
Eau de gâchage = 10 0/0..	70	70	70	70	70	67,5	67,5	66	6,9
— = 15 ..	»	»	70	66,5	66	66	66,5	67	8,6

GALETTES DE 21 MILLIMÈTRES DE DIAMÈTRE

	Pression en kilogrammes par centimètre carré								Gonflement moyen 0/0
	150	300	450	600	750	900	1050	1200	
Eau de gâchage = 10 0/0.	23,1	22,8	21,3	20,6	16	21	22,8	20,6	9,7
— = 15 .	21,3	23	18,7	21	24,3	21	21,3	22,8	10,0

Ces expériences montrent bien nettement que les résultats obtenus sont indépendants de la pression employée, mais varient un peu avec la quantité d'eau de gâchage.

Les erreurs accidentelles sont beaucoup plus grandes que dans la série précédente, faite avec des épingles implantées dans la masse. Cela tient à ce que les gonflements au voisinage de la surface libre amènent des soulèvements irréguliers, qui viennent s'ajouter au gonflement d'ensemble de la masse. Ces soulèvements superficiels doivent être indépendants du diamètre de la galette, et c'est là ce qui explique que le gonflement proportionnel soit notablement plus élevé pour les petites galettes que pour les grandes.

Le point le plus délicat, pour la réussite de cet essai, est la bonne organisation de l'étuve, qui doit permettre l'obtention d'une température uniforme de 100° sans risque de dessécher les briquettes par évaporation, ni de les délaver par condensation d'eau. La disposition suivante donne de bons résultats. Les briquettes sont disposées (*fig.* 3) sur une petite étagère métallique, suspendue à un couvercle métallique de diamètre supérieur à celui de chacun des plateaux. Cette étagère est placée dans un vase qu'elle ferme complètement par son couvercle supérieur ; il y a un peu d'eau au fond de ce vase. Il est lui-même immergé dans un vase de forme semblable, mais plus grand, rempli jusqu'à moitié hauteur d'eau bouillante et

Digitized by Google

fermé à sa partie supérieure par un couvercle métallique non jointif.

Si l'on veut rapprocher la valeur du gonflement à l'eau chaude mesuré par ces divers procédés, on trouve, entre les résultats, des différences assez grandes, imputables non pas aux incertitudes des mesures, mais au phénomène lui-même, qui varie avec les conditions dans lesquelles le liant hydraulique est placé. Il est donc indispensable, pour avoir des résultats comparables, de définir toutes ces conditions avec une grande précision. Le tableau ci-dessous résume les gonflements relatifs trouvés par chacun des procédés étudiés dans cette note, pour un même ciment pris à une même époque, c'est-à-dire à un même état d'éventement :

	Gonflement 0/0
PROCÉDÉ DES MOULES	
Moules de 30 millimètres de hauteur et épaiss. de 1 millimètre.	2,9
— — — — $0^{mm},5$.....	3,7
— — — — 0 25.....	4,5
PROCÉDÉ DES ÉPINGLES	
Briquettes de 0,60 × 30 × 30 dans la longueur.....	8,9
— — — dans la largeur.....	7,9
Baguette de 200 × 10 × 10 dans la longueur.....	11,3
PROCÉDÉ PAR COMPRESSION	
Galettes de 78 millimètres. Épingles distantes de 45 millimètres	7,9
— — Diamètre extérieur.....	8,7
— 21 — Diamètre extérieur.....	9,8

Note additionnelle. — Le procédé des moules fendus à aiguille pour l'essai d'invariabilité de volume a été rendu réglementaire par les nouveaux cahiers des charges du ministère des Travaux publics. Son emploi était déjà d'un usage courant pour la réception des produits destinés aux travaux à la mer.

Le procédé des galettes comprimées est aujourd'hui employé d'une façon régulière dans certaines usines pour le contrôle de leur fabrication (août 1903).

Digitized by Google

DE LA MAGNÉSIE DANS LE CIMENT PORTLAND

D'APRÈS LES TRAVAUX DE L'ASSOCIATION DES FABRICANTS DE CIMENT ALLEMANDS

La question de la magnésie dans le ciment portland a été, peu de temps après la publication de mon premier mémoire, l'objet de recherches nombreuses et surtout de polémiques passionnées d'abord en Allemagne et plus récemment en Amérique. Sur bien des points les recherches expérimentales ont manqué de précision ; dans leur ensemble pourtant elles justifient l'affirmation que j'avais formulée, un peu de sentiment, que la magnésie doit être réunie à la chaux dans le calcul de l'indice des ciments.

L'attention a été appelée sur ce sujet par des accidents très graves survenus dans des travaux effectués avec des ciments magnésiens. Presque simultanément, en 1884, des travaux furent faits en France et en Allemagne dans les mêmes conditions et avec un égal insuccès. Sur le chemin de fer de l'Ouest de nombreux ouvrages d'art, ponts et viaducs, furent construits avec le ciment de Campbon (Loire). Au bout de deux ans, les mortiers se décomposèrent spontanément avec des gonflements énormes, et tous ces travaux durent être jetés à bas et reconstruits. En Allemagne, l'hôtel de ville de Cassel fut construit avec un ciment analogue à celui de Campbon et, après quelques années, la façade montra des fentes, gonflements et altérations de toute nature qui nécessitèrent également la réfection complète des travaux.

Ces accidents étaient d'autant plus inquiétants que les ciments avaient été soumis à des essais de réception très

Digitized by Google

complets dont les résultats avaient été excellents. C'était là un fait très grave qui devait particulièrement attirer l'attention des ingénieurs. En recherchant les particularités capables d'expliquer la façon anormale de se comporter de ces deux ciments, on reconnut immédiatement par l'analyse chimique la présence d'une quantité considérable de magnésie. Les résultats de l'analyse complète auraient permis également de reconnaître que le calcul de l'indice fait comme je l'avais indiqué, en réunissant la magnésie à la chaux, conduisait à des chiffres beaucoup trop faibles; des ciments exclusivement calcaires possédant le même indice auraient occasionné dès les essais des gonflements tellement considérables que jamais on aurait songé à les utiliser. Leurs mortiers auraient été totalement décomposés en moins de huit jours.

La teneur en magnésie du ciment allemand était de 27 0/0 et celle du ciment français variait de 16 à 30 0/0.

L'indice était normal en faisant abstraction de la magnésie; au contraire, en ajoutant à la chaux la magnésie multipliée par le rapport des poids équivalents, soit 1,4, on descendait à un indice de 0,30 = 1/3,3, quand, pour les ciments portlands de composition normale, l'indice ne doit pas descendre au-dessous de 0,45 = 1/2,25.

Mais ce fut surtout la présence de la magnésie qui attira d'abord l'attention; des recherches furent organisées dans cette direction simultanément en France par M. Debray et en Allemagne par M. Dyckeroff. Les conclusions de M. Dyckeroff, très nettement opposées à la présence de la magnésie dans les ciments portlands, soulevèrent une vive émotion parmi les fabricants de ciments allemands. Leur association décida de nommer une Commission spéciale pour l'étude de cette question. Cette Commission présidée par M. Dyckeroff renfermait dans son sein les principaux fabricants de ciment allemands: MM. Schott, Prussing, Arendt, Meyer, Erdmenger, etc. Ses travaux se prolongèrent une dizaine d'années et donnèrent lieu à plusieurs comptes rendus importants dans les réunions annuelles de l'association.

La majorité de la Commission, l'unanimité même à l'exception

Digitized by Google

de M. Dyckeroff, conclut à ce que la présence de la magnésie jusqu'à la teneur de 5 0/0 ne présentait certainement aucun inconvénient. M. Dyckeroff aurait voulu fixer la limite supérieure admise à 3 0/0.

Un fait également important qui se dégage de ces expériences est que le gonflement des ciments magnésiens ne commence, en général, à se manifester, qu'après un an et plus, comme cela avait eu lieu dans les accidents ayant servi de point de départ à ces études, et en outre ces altérations ne se manifestent qu'au contact de l'eau. Les mortiers laissés à l'air se conservent longtemps après la destruction complète des mêmes mortiers conservés sous l'eau. Il semble même que, en l'absence de pluies pour les mouiller, leur désagrégation ne doive jamais se produire. Ces particularités, difficiles à expliquer au moment où elles furent observées, sont au contraire une conséquence nécessaire de la théorie que j'ai donnée de la décomposition des mortiers par gonflement. Ces phénomènes, sous la dépendance immédiate de la variation de solubilité des corps soumis à des efforts mécaniques, ne peuvent pas se produire là où il n'y a pas de dissolvant au contact du mortier.

Les expériences faites par les membres de la Commission allemande ont consisté à fabriquer des ciments portlands en introduisant dans les pâtes soumises à la cuisson des proportions plus ou moins grandes de magnésie. Des séries furent faites en introduisant la magnésie en plus de la proportion normale de chaux, sans changer celle-ci. et d'autres séries en remplaçant une partie de la chaux dans un ciment de composition normale par une quantité équivalente de magnésie.

Les expériences ont consisté à mesurer soit la résistance à la traction de mortier normal 1/3 battu après une conservation plus ou moins longue sous l'eau, soit la dilatation, par l'appareil Bauschinger, de baguettes de ciment pur conservées dans les mêmes conditions. Les chiffres de dilatation donnent en millimètres les allongements d'une tige de 100 millimètres de longueur.

Ces expériences, très méthodiquement conçues, n'ont peut-

Digitized by Google

être pas cependant donné tout ce que l'on pouvait en attendre pour les deux raisons suivantes:

Il n'est pas certain que, dans ces fabrications expérimentales et à petite échelle, on soit arrivé dans tous les cas à une combinaison intégrale de tous les éléments en présence. La finesse de mouture des matières premières, l'intimité du mélange et la température de cuisson ne semblent pas avoir été parfaites. On ne disposait pas alors des broyeurs à boulets qui forment en même temps d'excellents mélangeurs et permettraient aujourd'hui de recommencer ces expériences dans de bien meilleures conditions. Il se pourrait que les gonflements obtenus dans le cas de la substitution de la magnésie à la chaux, équivalent à équivalent, résultent d'une combinaison incomplète de la magnésie. C'est au moins l'objection que les membres de la Commission ont faite à M. Dyckeroff, qui s'était contenté pour la préparation des matières premières de les passer au tamis de 900 mailles. Le bien fondé de cette critique ne fut pas cependant prouvé, car aucune expérience comparative ne fut faite avec des moutures et mélanges différents.

Une autre critique beaucoup plus grave méritée par ces expériences est que la composition prise pour la composition normale du ciment n'était pas celle qui correspondait à la teneur en chaux maxima possible. On s'est tenu entre les indices 0,50 à 0,55, ou, suivant la notation allemande, 1/1,8 à 1/2,0. Tandis que, comme je l'ai indiqué et comme cela a été vérifié par M. Newberry, la composition limite des ciments portlands ne renfermant pas de chaux libre correspondrait à la formation de sels tribasiques, ce qui donnerait avec les matières premières employées dans ces expériences un indice de 0,42 = 1/2,4. En ajoutant de la magnésie ou en la substituant à la chaux, on a eu, dans la majeure partie des expériences, les mêmes résultats comme gonflement parce que, dans tous les cas, on était resté au-dessus de l'indice limite à partir duquel une partie des bases reste libre, quelles que soient l'intimité des mélanges et la perfection de la cuisson.

Ces réserves faites, je reproduirai ici des extraits des tableaux d'expériences de M. Dyckeroff et de M. Erdmenger, les plus

Digitized by Google

méthodiques de celles faites par les membres de la Commission.

M. Erdmenger prépara 14 mélanges par addition de quantités croissantes de magnésie à un ciment d'indice 1,94. Voici les résultats relatifs à 5 d'entre eux :

	N° 1	N° 4	N° 7	N° 10	N° 13
COMPOSITION CHIMIQUE					
Chaux	63,5	61,4	60,0	57,0	52,0
Magnésie	0,8	4,6	6,4	11,5	19,2
Silice	23,1	22,4	22,0	20,8	19,0
Sesquioxydes....	10,1	9,6	9,2	10,2	8,0
INDICE TOTAL					
Indice Vicat.....	0,51	0,48	0,45	0,41	0,35
Indice allemand.	1,95	2,09	2,21	2,45	2,92
RÉSISTANCES MÉCANIQUES					
4 semaines.....	22,5	20,1	18,5	15	12,4
50 —	34,1	28,3	32,7	18	13
90 —	37,8	32,4	30,4	18	11
GONFLEMENTS TOTAUX					
50 semaines.....	0,147		0,225	0,312	0,533
90 —	0,163		0,317	0,518 (fentes)	détruit
RÉSISTANCES MÉCANIQUES APRÈS 3 JOURS DE PRISE ET UN SÉJOUR DE 6 HEURES DANS LA VAPEUR D'EAU SOUS PRESSION					
3 atmosphères..	12	9	6	fissures	détruit
6 — ..	20	17	11	mou	détruit
10 — ..	27,5	28	mou	détruit	détruit
20 — ..	32,3	23	fissures	détruit	détruit

On voit que les ciments n°s 1, 4 et 7, dont l'indice est supérieur à l'indice minima acceptable pour tous les ciments calcaires, se sont bien comportés à tous les essais. Ils ont donné à froid des résistances convenables, des gonflements pas trop exagérés et ont résisté à l'essai à la vapeur à 6 atmosphères. Ils l'auraient fait *a fortiori* à la pression atmosphérique, c'est-à-dire à l'essai à l'eau bouillante. Au contraire, les deux ciments 10 et 13 à indices anormaux se sont partout très mal comportés. Ces expériences semblent donc indiquer que la magnésie n'est

Digitized by Google

pas nuisible par elle-même tant que l'indice du ciment reste normal. La seule objection que l'on semble pouvoir faire à ces expériences est que la température de cuisson des ciments en question n'a pas été précisée, et M. Dyckeroff aurait observé que, dans les ciments peu cuits, la magnésie ne serait pas dangereuse. Voici maintenant les résultats des expériences de M. Dyckeroff : Une première série a été faite comme celle de M. Erdmenger en ajoutant des quantités croissantes de magnésie à un ciment de bonne qualité d'indice 0,55 = 1/1,83.

Teneur en magnésie.	1 0/0	6,2 0/0	8,0 0/0	11,4 0/0	21,2 0/0
RÉSISTANCES DU MORTIER NORMAL					
4 semaines.....	17,6	18,4	16,8	18,6	11,0
26 —	25,0	26,5	22,3	25,6	14,9
1 an.....	26,4	29,1	22,8	26,2	10,4
5 ans.....	24,4	24,6	17,6	13,3	0,0
ALLONGEMENTS TOTAUX					
4 semaines.....	0,045	0,041	0,074	0,056	0,063
1 an.....	0,098	0,115	0,172	0,227	0,805
5 ans.....	0,118	0,211	0,765	1,798	9,905

D'après ces expériences, il semblerait que le changement de qualité du ciment se produit pour des additions comprises entre 6 et 8 0/0. Il est vrai que d'autres ciments de la même série renfermant 5 et 6 0/0 de magnésie ont donné de moins bons résultats que le ciment à 6,23 0/0. Le ciment à 5 0/0 a donné après 5 ans un gonflement de 0,567, soit plus du double de celui du ciment à 6,23, ce qui semble bien confirmer que la combinaison plus ou moins parfaite des éléments a été un des éléments importants dans les variations des résultats.

Les ciments à 8 et 11 0/0 de magnésie certainement mauvais n'ont donné lieu à aucun inconvénient avant un an. Cela confirme la difficulté de reconnaître la présence d'un excès de magnésie par les essais usuels à froid.

Une seconde série faite en remplaçant la chaux par de la magnésie a donné des résultats très discordants. En général le ciment a été beaucoup moins bon que celui obtenu par des additions de magnésie.

Digitized by Google

Proportion de magnésie.....	6,23 0/0	11,36 0/0	17,8 0/0
RÉSISTANCES MÉCANIQUES			
4 semaines.....	17,6	7,6	9,2
26 —	23,4	16,2	11,8
1 an.....	21,4	14,5	13,0
5 ans.....	15,4	5,6	16,3
GONFLEMENTS			
4 semaines.....	0,100	0,060	0,146
1 an.....	0,217	0,272	0,315
5 ans.....	0,658	2,861	0,417

M. Dyckeroff a expliqué les résultats supérieurs obtenus avec le ciment à 17,8 de magnésie par le défaut de cuisson du ciment qui n'était pas scorifié et se rapprochait plutôt d'un ciment romain. Il ne resterait que deux expériences montrant que la substitution de la magnésie à la chaux indépendamment de la diminution de résistance prévue donne lieu à des gonflements. Ces deux expériences sembleront peut-être insuffisantes, malgré tout le soin avec lequel ont été conduites les expériences de M. Dyckeroff, pour trancher la question d'une façon définitive.

Une dernière série d'expériences a été faite en ajoutant après broyage à un bon ciment portland de la magnésie calcinée, soit de la magnésie des pharmaciens calcinée à basse température, soit de la magnésie fortement calcinée. La magnésie des pharmaciens n'a donné lieu à aucun gonflement. Au contraire la magnésie fortement calcinée a donné lieu à des gonflements et des chutes de résistance énormes.

Teneurs en magnésie d'addition.	0,0 0/0	10 0/0	20 0/0
RÉSISTANCES			
4 semaines.....	21,6	19,3	0,0
26 —	27,4	18,5	0,0
1 an.....	27,4	6,6	0,0
5 ans.....	35,1	0,0	0,0
GONFLEMENTS TOTAUX			
4 semaines.....	0,020	0,044	0,077
1 an.....	0,063	0,480	2,347
5 ans.....	0,092	9,310	15,024

Digitized by Google

J'ai eu l'occasion de faire des expériences semblables en ajoutant de la magnésie surcuite très finement broyée à du ciment portland. Après deux ans j'ai obtenu des gonflements linéaires de 30 0/0 sans l'apparition d'aucune fente. Les gonflements n'avaient commencé à se manifester d'une façon bien nette qu'après huit mois. Les gonflements sont d'autant plus rapides et d'autant plus accentués que la magnésie est plus fine. Par contre, les fentes diminuent avec la finesse. La même proportion de magnésie en plus gros grains donne des fentes avec un gonflement total moindre. Les fentes sont surtout le résultat de l'hétérogénéité des efforts exercés à l'intérieur de la masse par l'extinction de la magnésie. De plus le gonflement sans fente n'est possible que s'il se produit assez lentement pour laisser les dissolutions et cristallisations successives se produire. La chaux, qui s'hydrate beaucoup plus rapidement que la magnésie, donne des fentes pour des gonflements totaux beaucoup plus faibles.

Il résulte de cet ensemble de travaux que la magnésie jusqu'à la teneur de 5 0/0 et peut-être au delà n'est pas une cause de destruction des mortiers pourvu que l'indice normal ait été respecté et que la cuisson ait été conduite de façon à assurer une combinaison complète. Ces ciments magnésiens d'un indice convenable pourront donner lieu à des gonflements, comme le font dans les mêmes conditions des ciments calcaires ordinaires, quand la chaux a échappé à la combinaison, par le fait d'un mélange insuffisant ou d'une cuisson insuffisamment prolongée. La substitution de magnésie amène un affaiblissement de la résistance croissant avec la teneur en magnésie ; les composés de ce corps sont évidemment moins hydrauliques que ceux de la chaux, l'addition de magnésie, au moins dans les premiers temps, n'amène pas de diminution semblable.

Les gonflements produits par la magnésie sont certainement, à teneur équivalente en magnésie libre, beaucoup moindres que ceux produits par la chaux. Aussi peut-on sans grand inconvénient s'approcher plus de l'indice limite théorique dans

Digitized by Google

le cas de ciments magnésiens que dans le cas des ciments purement calcaires.

Enfin l'action nuisible de la magnésie libre ne se manifeste qu'après des mois et des années à la température ordinaire. Aussi l'essai d'invariabilité de volume à chaud est-il absolument indispensable dans le cas où l'on emploierait des ciments un peu riches en magnésie.

Digitized by Google

ACTION DU CHLORURE DE CALCIUM ET DU SULFATE DE CHAUX SUR LES CIMENTS

D'APRÈS LES TRAVAUX DE M. CANDLOT

Partant de ce fait bien connu que la première action des sels de magnésie ou de l'eau de la mer sur les ciments est de donner naissance à un précipité de magnésie avec formation correspondante de sels de chaux, M. Candlot a pensé que ces sels de chaux pourraient bien n'être pas sans action sur les ciments. Pour résoudre cette question, il a fait une étude méthodique de l'action du chlorure de calcium et du sulfate de chaux sur les ciments tels quels d'abord et ensuite sur leurs éléments constitutifs. Nous donnerons ici un résumé sommaire de cette étude extrêmement remarquable.

Chlorure de calcium. — Voici d'abord les faits observés en ce qui concerne les ciments : En gâchant un ciment avec une dissolution étendue de chlorure de calcium à la concentration de 20 à 60 grammes par litre, par exemple, on observe les faits suivants ;

1° La rapidité de prise, au moins pour les ciments frais, est considérablement diminuée. L'effet est de tout point semblable à celui de l'eau de mer. Un ciment portland faisant prise avec l'eau douce en dix minutes ne fera plus prise, par exemple, qu'après huit heures. Mais cet écart diminue au fur et à mesure que le ciment est plus éventé. Les ciments complètement éventés ont une prise très lente que l'emploi des solutions de chlorure de calcium ne retarde plus. Les solutions

Digitized by Google

étendues de chlorure de calcium donnent de suite avec les ciments frais la prise des ciments éventés ;

2° Les résistances finales sont généralement un peu plus fortes pour les ciments frais gâchés avec une solution de chlorure de calcium qu'avec le gâchage à l'eau douce. C'est encore un résultat semblable à celui que donne l'eau de mer.

Voici des résultats se rapportant à un mortier 1/3 plastique :

	7 jours	28 jours	84 jours	1 an	2 ans
Eau douce.....	6,8	12,7	20	29	37,5
$CaCl^2$ = 20 gr. par litre.	10,5	16,8	26,2	41,8	49,6

3° Les ciments expansifs qui, postérieurement à leur prise, gonflent et se fendent, le font beaucoup moins quand ils sont gâchés avec la solution de $CaCl^2$ et même ne le font plus du tout quand ils ne renferment pas trop d'expansifs.

Ces solutions diluées exercent sur la chaux vive et sur les aluminates de chaux des actions spéciales donnant de suite l'explication des faits précédents.

1° *Action sur la chaux vive.* — La chaux vive s'éteint infiniment plus rapidement au contact des solutions diluées de chlorure de calcium qu'au contact de l'eau pure. Des chaux compactes, surcuites, qui mettent dans l'eau plusieurs jours pour s'éteindre le font en quelques heures au contact de solutions de chlorure de calcium dilué. Voici des expériences faites en suivant l'élévation de température d'un thermomètre placé au milieu d'une masse de chaux en poudre mouillée avec 40 0/0 de son poids d'eau pure ou d'une solution de $CaCl^2$ à 30 grammes par litre. L'élévation de la température de la masse au-dessus de celle du milieu ambiant croît évidemment avec la vitesse d'hydratation de la chaux et peut en donner en quelque sorte une mesure :

	5 min.	10 min.	15 min.	20 min.	25 min.	30 min.
Eau douce.....	1°	2°	7°	7°	»	»
$CaCl^2$ = 30.....	1°	3°	17°	72°	80°	72°

On conçoit alors comment l'extinction de la chaux renfermée accidentellement dans les ciments se faisant ainsi avant

Digitized by Google

leur prise n'y occasionne pas les mêmes désordres que lorsqu'elle se produit au milieu d'une masse déjà dure qui ne peut céder qu'en se brisant.

Cette action explique encore ce qui se passe dans l'immersion des galettes d'essai dans l'eau de mer ou les solutions de chlorure de calcium étendu aussitôt leur confection, sans attendre que la prise soit achevée. Des quantités très faibles d'expansifs qui n'auraient pas suffi pour provoquer la désagrégation des mortiers après leur prise suffit pour amener sur la surface de la briquette, amollie par délavage au contact de l'eau, des fissures à peine visibles dans la solution de chlorure de calcium, invisibles dans l'eau de mer à cause du dépôt de magnésie. Ces fissures très fines, d'une largeur souvent inférieure à 1/10e de millimètre, suffisent pour créer des points faibles qui favorisent la décomposition ultérieure des galettes sous l'action de l'eau de mer. On comprend donc pourquoi il y a une différence énorme entre la façon de se comporter de briquettes immergées aussitôt leur confection, ou après l'achèvement de la prise.

Cette action du chlorure de calcium sur l'extinction de la chaux vive se rapporte à l'existence d'un oxychlorure de calcium. Ce composé ne peut exister à l'état solide au contact des solutions diluées de chlorure de calcium, mais il existe en petite quantité dans la solution formant un système en équilibre avec la chaux et le chlorure de calcium. D'après la loi générale des phénomènes d'équilibres chimiques, la proportion de ce corps, qui peut exister en équilibre avec l'hydrate de chaux, est beaucoup plus faible que celle qui tend à se former au contact de la chaux vive. C'est un cas particulier de la théorie que j'ai donnée de la prise des mortiers. Cet oxychlorure se produisant à chaque instant au contact de la chaux vive à l'état de sursaturation se décompose bientôt pour donner de l'hydrate de chaux. Il sert d'intermédiaire dans l'hydratation de la chaux en agissant par simple action de présence. On sait qu'un grand nombre des réactions chimiques sont ainsi accélérées par le contact de corps étrangers. Il suffit qu'une réaction directe lente soit remplacée par un cycle

Digitized by Google

de deux réactions plus rapides pour réaliser cette accélération.

2° Les solutions étendues de chlorure de calcium agissant sur les aluminates de chaux diminuent notablement sa solubilité, ce qui explique le ralentissement de la prise, car le durcissement initial des ciments résulte surtout de l'hydratation des aluminates. Une fois ceux-ci hydratés pendant l'éventement à l'air du ciment, ils ne concourent plus au durcissement initial et, par suite, le chlorure de calcium n'influe plus sur la rapidité de prise de ciments ainsi altérés.

De l'aluminate de chaux Al^2O^3, 1,5CaO agité avec de l'eau distillée donne une solution qui, après un mois, renferme encore $0^{gr},24$ d'alumine par litre, tandis que, dans les mêmes conditions, une solution de $CaCl^2$ à 230 grammes par litre ne dissout que $0^{gr},08$ d'alumine, soit trois fois moins. De même un ciment à prise rapide agité avec de l'eau pure donnait, après cinq minutes, une solution d'aluminate de chaux renfermant $0^{gr},15$ d'alumine, tandis que, dans la solution de chlorure de calcium, on n'a pas trouvé une quantité dosable d'alumine.

M. Candlot a également étudié des solutions de chlorure de calcium très concentrées à 300 grammes par litre et a reconnu que leur action était toute différente, souvent même exactement l'opposé de celle des solutions étendues. Bien entendu les résultats obtenus dans de semblables conditions ne peuvent avoir aucun rapport avec ce qui se passe dans les eaux de la mer. Ils n'en sont pas moins intéressants en eux-mêmes et ont reçu quelques applications.

Voici d'abord les faits observés sur les ciments : un ciment portland gâché avec une solution à la concentration de 300 grammes par litre fait prise en deux ou trois minutes et acquiert rapidement une dureté très grande. Mais ce résultat n'est obtenu qu'avec du ciment frais et nullement éventé. Le tableau suivant donne des résultats comparatifs d'essais à la traction sur une pâte de ciment pur gâché à l'eau douce et avec la solution concentrée :

	1 heure	6 heures	48 heures	7 jours	28 jours	1 an
Eau douce.....	»	»	12,2	25,9	36	52
$CaCl^2 = 380$.....	5	16	41	49	50	57

Digitized by Google

Cette propriété a été utilisée dans les cas où l'on a besoin d'un mortier, d'un mastic prenant rapidement une grande dureté, par exemple pour la réparation des meules, pour maçonner le revêtement des tubes broyeurs, pour la réparation des pierres de taille, etc.

Quand le ciment employé est éventé, l'accélération de la prise est peu importante, la résistance finale devient plus faible que pour le ciment gâché à l'eau et même pour les ciments trop éventés ; il se produit au bout de quelques heures, à la suite d'une première prise, des gonflements bientôt suivis d'une désagrégation complète de la pâte.

Cette accélération de la prise tient à l'action du chlorure de calcium sur les aluminates, car elle ne se manifeste pas sur les ciments de grappiers siliceux.

M. Candlot a expliqué très simplement le mécanisme de cette action des solutions de chlorure de calcium concentrées en étudiant l'action des solutions en question sur l'aluminate pur. Il se dissout en très grande quantité dans ces dissolutions, cent fois plus environ que dans l'eau pure. En mettant en contact de ces solutions de l'aluminate Al^2O^3, 1,5CaO, agitant, puis filtrant de temps en temps, les poids d'alumine et de chaux dissous par litre ont été :

	1 min.	2 min.	3 min.	4 min.
Chaux	5gr,4	7gr,7	10gr,3	7gr,9
Alumine	13	24	26	18

En traitant de la même façon des ciments, on arrive à dissoudre des quantités notables d'alumine et de fer, moins cependant que dans le cas de l'aluminate pur. Les roches jaunes insuffisamment cuites laissent ainsi dissoudre une plus forte proportion d'alumine que les roches bien cuites. Les expériences suivantes ont été faites en agitant 50 grammes de ciment dans 150 grammes d'une solution à 300 grammes de $CaCl^2$ par litre :

	3 min.	30 min.	1 heure	24 heures
Chaux.....	14,6	15,2	11,8	4,5
Alumine.....	5,6	4,4	3,3	0,5
Oxyde de fer.....	0,6	2,5	2,5	1,6

Digitized by Google

M. Candlot avait conclu de l'existence de cette solubilité exceptionnelle de l'alumine à l'existence d'une combinaison de l'aluminate de chaux avec le chlorure de calcium, mais il ne réussit pas à l'isoler.

Plus tard, au cours de recherches sur la synthèse des zéolites, M. Georges Friedel obtint une combinaison correspondant à la formule :

$$Al^2O^3,3CaO,2CaCl^2,10H^2O.$$

Il existe vraisemblablement des combinaisons semblables renfermant moins de chaux et correspondant, par exemple, à l'aluminate monobasique. Le rapport entre les quantités de chaux et d'alumine entrant simultanément en dissolution ne correspond pas en effet à un aluminate tribasique. Mais ces combinaisons ne sont pas connues. J'ai essayé sans succès de les préparer par voie sèche et par voie humide. Au contraire, avec le ferrite de chaux, j'ai obtenu par voie sèche le composé très stable :

$$Fe^2O^3,CaO,CaCl^2.$$

Il existe certainement des composés alumineux semblables ; mais leur grande altérabilité par l'eau ne permet pas leur séparation.

Enfin les solutions de chlorure de calcium renfermant plus de 100 grammes par litre donnent, comme M. Ditte l'a montré depuis longtemps, un oxychlorure de calcium cristallisé en longs prismes répondant à la formule :

$$CaCl^2,3CaO,Aq.$$

La formation de ce corps, facile à reconnaître, contribue au durcissement des ciments gâchés avec la solution concentrée de $CaCl^2$.

Sulfate de chaux. — L'action du sulfate de chaux sur les ciments est plus importante encore que celle du chlorure de calcium, car elle semble jouer un rôle prépondérant dans la décomposition des mortiers à la mer. Malgré les nombreuses recherches faites sur ce sujet, le problème est moins complè-

Digitized by Google

tement élucidé qu'il ne l'a été pour l'action du chlorure de calcium.

Suivant la même marche que dans l'étude du chlorure de calcium, on indiquera d'abord les faits observés dans l'action du sulfate de chaux sur le ciment; puis on tâchera de remonter à la cause première de ces phénomènes.

On sait depuis longtemps que l'addition de gypse au ciment portland ralentit notablement sa prise, et les fabricants de ciment ajoutent souvent quelques centièmes de plâtre pour satisfaire plus facilement aux conditions de lenteur de prise que leur imposent les cahiers des charges. M. Candlot a fait une étude très détaillée de ce mode d'action du sulfate de chaux. Voici les résultats obtenus avec différents ciments pour des additions variables de plâtre :

Plâtre	Ciment 1	Ciment 2	Ciment 3
0	22 min.	15 min.	5 min.
0,5 0/0	2 h. 43	17 min.	5 min.
1 0/0	4 h. 50	5 h.	2 h. 55
2	5 h. 20	6 h. 45	7 h.
4	7 h.	7 h.	7 h.

Un fait très curieux, découvert également par M. Candlot et dont l'explication n'a pas été donnée, est qu'un ciment additionné de plâtre et devenu à prise très lente à la suite de cette addition reprend peu à peu une prise rapide quand il est abandonné à lui-même. Il le fait assez vite au contact de l'air humide, et plus lentement en vase clos, dans un flacon bouché à l'émeri, par exemple.

Puis, au bout d'un temps plus long, il reprend une prise lente au moins quand il est conservé à l'air.

CIMENT CONSERVÉ A L'AIR

	0 jours	4 jours	7 jours	32 jours	41 jours
Prise..	7 heures	2 h. 15	20 min.	30 min.	5 h. 30

CIMENT CONSERVÉ EN FLACON A L'ÉMERI

	0	5 mois
Prise	6 h. 25	18 min.

Digitized by Google

Quand, au contraire, le sulfate de chaux a été introduit dans la pâte avant cuisson, il ne ralentit en aucune façon la prise. Tous les ciments à prise rapide renferment de 3 à 6 0/0 de ce corps. Sa présence est même une des conditions essentielles de la bonne qualité de ces produits hydrauliques. Cela a été démontré par des expériences synthétiques de M. Candlot. En l'absence d'une quantité suffisante de sulfate de chaux, ces ciments ayant un indice élevé tendent à tomber en poussière et perdent ainsi toutes leurs qualités.

2° L'addition de sulfate de chaux au ciment produit en outre un effet marqué sur le durcissement final des ciments. Et ici encore on observe une particularité inexpliquée. De petites additions de plâtre au ciment Portland augmentent sa résistance au moins quand les briquettes sont conservées à l'eau douce. Ces additions sont au contraire toujours nuisibles pour les briquettes conservées à l'eau de mer, dont la décomposition est accélérée. Mais de fortes additions de sulfate de chaux amènent la désagrégation de tous les produits hydrauliques au bout d'un temps plus ou moins long. La quantité que chacun d'eux peut supporter sans dommage est extrêmement variable. Voici quelques résultats empruntés aux recherches de M. Candlot :

MORTIERS 1/3, A L'EAU DOUCE

Plâtre	7 jours	1 mois	3 mois	6 mois
0 0/0	15,7	23,4	30	32,7
2	18,5	26,5	32,7	35,7
4	8,9	20,5	31,0	36,1

MORTIERS 1/3, A L'EAU DE MER

0 0/0	14	18	21,6	23,1
2	16,2	20,2	24,2	28
4	9,9	détruit	»	»

On voit donc que les résistances sont améliorées par une addition de 4 0/0 à l'eau douce et par une addition de 2 0/0 à l'eau de mer, an moins jusqu'à six mois.

Ces résultats ont été obtenus avec des ciments frais. Avec des ciments éventés la décomposition à l'eau de mer est beau-

Digitized by Google

coup moins accentuée, et, cependant, les résistances diminuent d'une façon continue.

M. Candlot a également cherché quelle était la proportion de plâtre nécessaire pour provoquer des fissures sur des galettes conservées dans l'eau douce et a reconnu que ces altérations étaient fonctions de la quantité d'alumine et de chaux contenue dans le ciment.

La décomposition s'est produite pour les teneurs suivantes de plâtre :

Ciment portland, à 7 0/0 d'alumine	5 0/0
Ciment de grappier, à 1 0/0 d'alumine.. plus de	10
Chaux hydraulique, à 1 0/0 d'alumine.....	7
Chaux hydraulique, à 3 0/0 d'alumine.....	3
Ciment prompt, à 11 0/0 d'alumine, mais pas de chaux libre	10
Le même ciment + 10 0/0 de chaux grasse....	1

Tous ces faits ont conduit M. Candlot à prévoir l'existence d'une combinaison de sulfate de chaux et d'aluminate basique qu'il a réussi à préparer en précipitant une solution d'aluminate de chaux par le sulfate de chaux. Il en a donné la composition approximative. Sa composition exacte a été déterminée par M. Deval. Celui-ci a obtenu ce composé soit en employant le mode de préparation de M. Candlot, soit en traitant le sulfate d'alumine par un excès de chaux et séparant après un contact suffisamment prolongé pour assurer l'achèvement des réactions de la chaux en excès par des lavages répétés. Ses résultats d'analyse correspondent à la formule :

$$Al^2O^3,3CaO,3(CaOSO^3),30H^2O,$$

qui avait été indiquée antérieurement par M. Michaelis, mais sans donner le détail des expériences faites.

Ce corps est complètement insoluble dans l'eau ou tout au moins l'est beaucoup plus que le sulfate et l'aluminate de chaux pris isolément. J'ai reconnu qu'à la température de 48° il se décompose en fondant dans son eau de cristallisation, comme le fait le sulfate de soude à 33°. C'est là l'explication de la perte complète de résistance qu'éprouvent les ciments

Digitized by Google

à prise rapide, quand on les chauffe à 100° dans les premiers temps de leur durcissement.

Il est facile de démontrer la formation de ce corps dans le durcissement des ciments en présence du sulfate de chaux. Le sulfate de chaux perd en effet toute sa solubilité, et l'on ne peut pas le mettre en évidence par dissolution quand on lave des ciments dont la prise est déjà suffisamment avancée. Le sulfate de chaux se dissout dans les premiers instants de l'action de l'eau et se reprécipite bientôt. Le résultat est finalement le même que le sulfate de chaux préexiste dans le ciment cuit ou qu'il ait été ajouté après mouture. Mais dans ce second cas la disparition de l'acide sulfurique de la dissolution est plus lente à s'achever.

Voici quelques-unes des expériences de Candlot à ce sujet :

Des ciments à prise rapide renfermant de 5 à 8 0/0 de sulfate de chaux ont été mêlés avec un poids égal d'eau et agités pendant cinq minutes. Le liquide filtré alors renfermait de 10 à 20 grammes de sulfate de chaux par litre. La dissolution était donc très fortement sursaturée. Au bout de trois heures, il ne restait plus en dissolution une quantité dosable d'acide sulfurique.

En ajoutant 2 0/0 de sulfate de chaux à des ciments portlands, la disparition de l'acide sulfurique de la dissolution est complète au bout de vingt-quatre heures, et, en ajoutant 10 0/0 du même corps, la disparition est complète entre quinze jours et un mois. Dans ce cas, la quantité de sulfate de chaux en dissolution ne dépasse jamais la saturation normale de ce corps, soit $2^{gr},3$ par litre.

M. Deval a repris ces expériences en les prolongeant beaucoup plus longtemps et en opérant sur des ciments très finement moulus ; il se proposait de voir si la quantité finale de sulfate de chaux insolubilisé correspond bien à la formation du sulfoaluminate de chaux : d'après la formule de ce corps, le poids total de sulfate de chaux insolubilisé devrait être quatre fois celui du poids de l'alumine renfermé dans le ciment, si la totalité de l'alumine se trouve à l'état d'aluminate. Ces expériences, répétées et très soignées, ont donné lieu à un résultat

Digitized by Google

difficilement explicable. Le poids d'acide sulfurique fixé est arrivé à dépasser celui correspondant au sulfoaluminate, et il paraît même croître d'une façon continue avec le temps sans tendre vers une limite déterminée. Les expériences variées entreprises par M. Deval pour trouver l'explication de cette particularité n'ont conduit à aucun résultat.

Enfin on a signalé l'existence d'autres sulfoaluminates de chaux dérivant d'aluminates moins basiques que l'aluminate tribasique. Mais les expériences faites ne sont pas encore assez précises pour établir d'une façon définitive l'existence, cependant très possible, de ces nouveaux composés.

La formation du sulfoaluminate serait la cause des gonflements produits dans les ciments par une trop forte addition de plâtre.

3° Enfin un fait d'une importance capitale et que l'on a été très long à reconnaître, malgré la fréquence des circonstances dans lesquelles on aurait pu l'observer, est la décomposition des mortiers par l'action des eaux saturées de sulfate de chaux. Le fait paraît avoir été signalé la première fois par un officier du génie, M. Dolot, qui a observé la décomposition régulière des mortiers dans les fortifications de Paris, partout où ils se trouvaient en contact avec des terrains gypseux. Mais cette observation ne reçut pas l'attention qu'elle méritait et fut bientôt perdue de vue. Des accidents produits par cette cause dans des tunnels de chemins de fer, à Belleville, par exemple, furent attribués à l'action de la fumée des locomotives. Des insuccès observés dans des travaux faits avec de bonnes chaux hydrauliques furent attribués à la mauvaise qualité du sable, etc.

Mon attention fut appelée de nouveau sur ce sujet par l'examen des maçonneries des égouts de la ville de Boulogne-sur-Mer sur la dégradation desquelles j'avais été consulté. Je reconnus la présence d'une forte proportion d'acide sulfurique et, contrairement à toutes les suppositions, l'analyse chimique montra que les eaux des terrains environnant l'égout étaient saturées de sulfate de chaux. J'eus plus tard l'occasion d'observer le même fait sur un petit souterrain construit à travers des déblais de carrière dans une plâtrière des environs de Paris.

Digitized by Google

Les expériences de laboratoire, que j'ai faites depuis au cours de mes recherches sur l'action de l'eau de mer, mirent hors de doute l'action destructive énergique des solutions saturées de sulfate de chaux; elles sont bien plus dangereuses encore que les eaux de la mer. Le fait est aujourd'hui hors de doute et n'est plus contesté par personne. Il a été confirmé par de trop nombreux accidents survenus dans les travaux publics, particulièrement en Algérie, et sur différentes lignes de chemin de fer en France.

Digitized by Google

SUR LES CHANGEMENTS DE VOLUME QUI ACCOMPAGNENT LE DURCISSEMENT DES CIMENTS[1]

C'est un fait bien connu que le durcissement des liants hydrauliques est accompagné de changements de volume plus ou moins importants ; mais les résultats obtenus jusqu'ici paraissent, à première vue, assez contradictoires, parce que l'on néglige habituellement de faire une distinction indispensable entre le volume *apparent* et le volume *absolu*. On suppose, *a priori*, qu'ils doivent varier dans le même sens ; cela n'est cependant nullement nécessaire, et même, en réalité, c'est le contraire qui se passe. Les expériences qui vont être rapportées ici en fourniront la preuve.

On doit entendre par volume *apparent* d'une pâte de ciment la totalité du volume compris entre les surfaces limitant cette masse ; il est la somme des volumes du ciment solide, de l'eau liquide et des gaz emprisonnés. Au contraire, le volume *absolu* d'une pâte est la somme des volumes de la matière solide et de l'eau qui la composent, abstraction faite des gaz qui peuvent y être enfermés. Le volume apparent est exclusivement déterminé par les positions relatives des différentes parties solides ; il augmentera si celles-ci s'éloignent l'une de l'autre, quels que soient d'ailleurs les changements concomitants du volume absolu.

On sait que l'hydratation de la chaux est accompagnée d'un gonflement apparent, d'un foisonnement considérable ; de petites quantités de chaux libre contenues dans un ciment

1. *Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale* (1898).

Digitized by Google

suffisent pour occasionner un gonflement notable ; j'ai indiqué précédemment un procédé précis pour la mesure de ces gonflements, qui atteignent souvent plusieurs centièmes des dimensions primitives des éprouvettes.

Les ciments de bonne qualité, exempts de chaux libre, présentent encore un léger gonflement pendant leur durcissement sous l'eau. Il atteindrait environ 0,2 0/0 des dimensions linéaires pour les ciments portlands ; cela résulte des expériences très concordantes faites par MM. Dyckeroff, Tetmayer, Blount et Considère. On peut qualitativement reconnaître d'une façon très simple ce gonflement en coulant dans un vase en verre une pâte de ciment à consistance normale; le vase finit par casser après un temps variable de un mois à six mois. J'ai vérifié qu'il en était de même pour les mortiers de chaux et pouzzolanes suffisamment denses.

On peut donc admettre, comme un fait tout à fait général, que le durcissement des liants hydrauliques est accompagné d'une augmentation du volume apparent.

On explique généralement ce gonflement apparent en supposant qu'il résulte d'une augmentation du volume absolu. La combinaison du ciment et de l'eau serait alors accompagnée d'une augmentation de volume. Un fait bien connu m'a conduit à supposer qu'il n'en était rien. On sait qu'au moment de la première prise du ciment l'humidité de la surface disparaît brusquement, comme si l'eau s'était évaporée ; la surface se dessèche. Si la combinaison de l'eau avec le ciment est accompagnée d'une contraction, l'eau contenue dans les vides superficiels doit pénétrer vers le centre de la masse, et être suivie par l'air, qui la remplacerait sur une faible épaisseur dans les pores du ciment. Les expériences suivantes ont démontré le bien fondé de cette supposition.

Ces diminutions du volume absolu sont assez considérables pour se prêter à des mesures précises ; je dirai incidemment qu'elles permettent de suivre l'allure du durcissement d'un ciment d'une façon beaucoup plus immédiate que les essais de résistance mécanique, dont les résultats sont faussés par l'altération superficielle des briquettes dans les bacs de conser-

Digitized by Google

vation et surtout par des erreurs accidentelles d'expériences, souvent très considérables.

Pour faire ces mesures, j'ai employé des espèces de grands thermomètres en verre, dont le réservoir avait une capacité de 70 centimètres cubes et la tige un diamètre intérieur de 4 millimètres, soit 0cc,125 de capacité par centimètre de longueur. On introduisait rapidement dans l'appareil une bouillie claire composée de 50 grammes d'eau et d'un poids de liant hydraulique variant de 10 à 50 grammes. Le poids le plus fort a été employé pour les ciments portlands, la moitié seulement pour les chaux hydrauliques et mortiers pouzzolaniques, qui demandaient une grande quantité d'eau pour se délayer convenablement. On introduisait cette pâte en faisant le vide dans le thermomètre, et on renouvelait le vide après son introduction, pour enlever les bulles d'air, dont la présence dans la masse pouvait être une cause d'erreur importante. Cet air, en se dissolvant à la longue dans l'eau, donnerait une contraction trop forte. On achevait alors de remplir avec de l'eau pure l'appareil jusqu'à mi-hauteur de la tige, et on fermait la partie supérieure de celle-ci à la lampe pour éviter toute évaporation ultérieure.

	TEMPS						
	6 heur.	1 jour	7 jours	1 mois	6 mois	18 mois	5 ans
Ciment portland de Boulogne (ancienne fabrication)	0,4	0,7	2	2,9	×	»	»
Ciment portland de Boulogne (roches grises, nouvelle fabrication)	0,6	1,0	2,7	4,1	4,6	×	»
Ciment naturel de Grenoble (pr. lente)	1,2	1,8	3,8	3,9	×	»	»
Ciment naturel de Grenoble (pr. rapide)	1,2	1,8	»	»	2,4	3,6	×
Chaux siliceuse de Saint-Astier	0,0	0,3	1,2	1,8	2,2	2,6	3,0
Ciment de grappier siliceux du Teil	0,0	0,2	0,6	1,5	1,9	2,6	3
Ciment naturel siliceux de Ruoms (essais de fabrication abandonnée)	0,2	0,9	2,8	3,6	4,5	4,5	4,7
Plâtre aluné de Lagny	»	»	»	»	»	3,6	»
Chaux de l'azotate	»	»	»	»	»	6,2	»
Dolomie surcuite	»	»	»	»	»	7	»
1 partie silice calcinée + 1 partie chaux éteinte	»	0,3	2,5	3,1	3,9	×	»
1 partie kaolin déshydraté + 1 partie chaux éteinte	»	»	0,5	2,9	3,8	»	»
1 partie argile déshydratée + 2 parties chaux grasse	»	»	0,3	0,7	1,1	»	»

Digitized by Google

Il ne reste plus qu'à mesurer de temps en temps la dénivellation progressive de la colonne liquide.

Le tableau précédent donne les résultats d'une série d'expériences mises en train en 1894. Les contractions sont exprimées en centimètres cubes, et rapportées à 100 grammes de matière. Une croix indique la rupture du tube amenée par le gonflement apparent.

On voit donc que, pour la plupart des liants hydrauliques, la contraction finale après l'achèvement du durcissement est comprise entre 4 et 5 centimètres cubes par 100 grammes de liant.

Ces expériences montrent encore que le temps après lequel le durcissement des différents liants a achevé son évolution est très variable. Tandis que le ciment naturel *lent* de Grenoble paraît, au bout de sept jours, avoir achevé son hydratation, le ciment rapide ne l'aurait pas encore achevée au bout de dix-huit mois.

Les contractions observées avec le plâtre, la chaux, la magnésie pourront sembler absolument contradictoires avec les idées généralement admises. Il est facile de prouver, par une méthode entièrement distincte, que les contractions observées sont plus faibles qu'elles n'auraient dû l'être en réalité si la totalité de la matière s'était bien hydratée. Il suffit de comparer les densités des mêmes corps anhydres et hydratés.

Magnésie	Anhydre	Hydratée
Densité	3,65	2,32
Poids moléculaire	40^{gr}	58^{gr}

Équation de la réaction : $MgO + H^2O = MgO,H^2O$
Équation du volume : $10,96 + 18 - 24,7 = 4^{cc},26$.

La contraction est donc de $4^{cc},26$ pour 40 grammes de magnésie, c'est-à-dire de $10^{cc},6$ pour 100 grammes, au lieu de $6^{cc},7$ observés; l'hydratation avait commencé pendant le remplissage.

Sulfate de chaux	Anhydre	Hydraté
Densité	2,95	2,33
Poids moléculaire	136^{gr}	172^{gr}
Volume moléculaire	46^{cc}	$73^{cc},4$

Équation de la réaction : $CaO.SO^3 + 2H^2O = CaO.SO^3.2H^2O$
Équation du volume : $46 + 36 - 73,4 = 8^{cc},6$

Digitized by Google

ce qui donne, pour 100 grammes de sulfate de chaux, une contraction de 6cc,2, soit près du double de celle qui a été observée ; une partie importante du plâtre aluné échappe en effet à l'hydratation quand il a été trop fortement calciné.

Il résulte donc, de ces recherches, que l'hydratation de tous les liants hydrauliques est accompagnée à la fois d'une augmentation du volume *apparent* et d'une diminution du volume *absolu*. L'augmentation du volume apparent ne peut, dans l'état actuel, recevoir aucune explication, c'est-à-dire être rattachée à un phénomène plus simple et d'ordre plus général.

Note additionnelle. — Postérieurement à cette série de recherches j'ai reconnu que la formation du sulfoaluminate de chaux, cause d'expansion comme l'extinction de la chaux, était également accompagnée d'une diminution du volume absolu. Le volume du sulfoaluminate de chaux est un peu moindre que la somme des volumes du corps qui entrent dans sa composition : aluminate de chaux, sulfate de chaux et eau. (Août 1903.)

Digitized by Google

SUR LA PERMÉABILITÉ PAR DIFFUSION DES MORTIERS[1]

L'expérience que l'on a depuis longtemps des travaux à la mer a fait reconnaître l'influence de la porosité des mortiers sur leur altération plus ou moins rapide. Les mortiers confectionnés avec des dosages notablement inférieurs à 450 kilogrammes au mètre cube se sont tous décomposés avec une rapidité relativement très grande. La pénétration directe par porosité de l'eau de mer à l'intérieur des maçonneries semblait suffire pour expliquer cette décomposition, de même qu'un morceau de sucre poreux se dissout très rapidement dans l'eau, tandis qu'un cristal compact de sucre ne le fait que très lentement.

On comprend sans peine qu'un mortier perméable, attaqué simultanément dans toute sa profondeur, doive disparaître beaucoup plus rapidement qu'un mortier imperméable.

Pour étudier cette influence de la porosité, on a, de différents côtés, institué des expériences de filtration : des blocs de ciment ou de mortier sableux tantôt cubiques, tantôt cylindriques étaient soumis à la pression d'une colonne d'eau de mer variant de 10 centimètres à plusieurs mètres, sous l'influence de laquelle l'eau traversait le mortier et devait en provoquer une désagrégation plus ou moins rapide.

Des expériences comparatives faites en employant le même mortier dans les travaux à la mer ou dans les expériences de filtration au laboratoire n'ont cependant montré aucune corré-

1. *Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale*, 1901.

Digitized by Google

lation bien nette entre les décompositions produites dans les deux cas ; tandis que certains mortiers se décomposaient très rapidement dans les travaux, le bloc correspondant de filtration restait intact et réciproquement.

La filtration est très irrégulière et s'annule en général assez rapidement par le colmatage des pores. Elle est d'ailleurs très faible dès le début pour les mortiers compacts employés dans les travaux à la mer. Malgré cette imperméabilité apparente, les décompositions peuvent marcher assez rapidement.

Il était indispensable de chercher à aborder l'étude de la pénétration des sels dans les mortiers par une méthode différente. La diffusion des sels ne rencontre pas les mêmes obstacles que l'écoulement des liquides dans les corps poreux. Cette vitesse ne dépend en effet que de la section libre totale et nullement de la grandeur individuelle de chacun des conduits ; il était donc permisde penser que cette diffusion devait s'effectuer d'une façon beaucoup plus régulière que la circulation en masse du liquide, c'est ce que l'expérience a vérifié au delà même des prévisions permises.

Il est possible d'instituer des essais de perméabilité par diffusion donnant des résultats d'une concordance absolue entre plusieurs essais similaires; la méthode que j'ai employée consiste à immerger les blocs de mortiers dans des solutions salines renfermant un corps dont la présence à l'intérieur du mortier puisse ensuite être facilement décelée au moyen de réactifs appropriés. Le mode opératoire consiste à immerger pendant un temps déterminé, qui a varié de vingt-quatre heures à six mois, une petite éprouvette de mortier dans des solutions de sels alcalins ou calcaires renfermant un acide pouvant donner, avec un sel métallique convenablement choisi, un précipité très visible, par exemple le ferrocyanure de potassium, qui donne avec le sel ferrique un précipité de bleu de Prusse ; les sulfures alcalins, qui donnent, avec les sels de plomb, d'argent ou de mercure, un précipité noir, et l'iodure de potassium avec les sels mercuriques un précipité rouge. Les éprouvettes sont ensuite cassées en deux et immergées dans les solutions de sel métallique indiquées ci-dessus ; ces

Digitized by Google

solutions doivent être légèrement acidulées pour empêcher la précipitation de leurs oxydes par la chaux du mortier.

Une précaution très importante est de conserver les éprouvettes destinées à ces expériences dans une solution saturée de chaux, ou mieux dans un lait de chaux, de façon à éviter toute altération de leur surface capable d'en modifier la perméabilité ; ainsi, quand on conserve des éprouvettes dans l'eau ordinaire, on reconnaît que la croûte carbonatée superficielle présente une perméabilité très faible ; les pores de la matière ont été obstrués par un dépôt de carbonate de chaux ; la chaux se diffuse de l'intérieur vers la surface, tandis que le bicarbonate renfermé dans les eaux ordinaires se diffuse vers l'intérieur ; ces deux composés se rencontrent et se précipitent mutuellement dans une région déterminée et voisine de la surface qui devient de plus en plus imperméable. Si on a conservé les éprouvettes sans prendre de précautions spéciales pour éviter cet inconvénient, il faut, avant l'immersion dans la solution saline, les casser en deux de façon à offrir à la pénétration des sels une surface fraîche.

Parmi les réactifs employés, celui qui m'a donné les résultats les plus nets est le ferrocyanure de potassium avec précipitation par la solution chlorhydrique de chlorure ferrique ; le précipité bleu extrêmement foncé est absolument net. On est certain, dans tous les cas, qu'il ne peut exister à l'intérieur du mortier aucun corps capable de donner naissance à une précipitation semblable. Malheureusement, la coloration ainsi obtenue ne peut être conservée longtemps, un quart d'heure au plus, en raison de l'action de la chaux sur le bleu de Prusse, qui le détruit et fait disparaître sa coloration bleue. Le sulfure de sodium à la concentration de 10 0/0 jouit de la propriété de donner une coloration noire verdâtre là où il pénètre sans l'intervention d'aucun autre sel métallique. Les petites quantités de fer qui existent dans tous les ciments suffisent pour donner naissance à du sulfure de fer. Bien que ces deux réactifs et surtout le dernier soient d'un emploi très commode, on peut se demander si l'intervention de sels alcalins ne peut donner lieu à des réactions chimiques spéciales avec la chaux

Digitized by Google

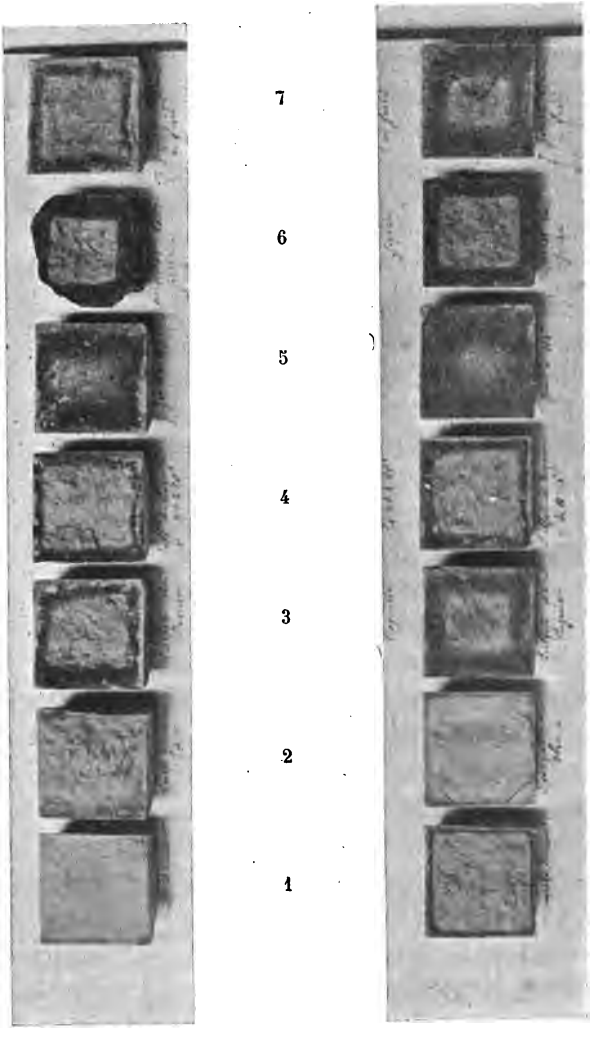

Fig. 4.

PLANCHE III.

Page 170 bis.

Digitized by Google

Digitized by Google

du mortier, et contribuer ainsi à faire varier sa perméabilité. Il est plus rationnel d'employer des sels de chaux, qui ne doivent avoir aucune action sur les composés des ciments tous à base de chaux. J'ai, dans ce but, essayé d'employer des solutions de bisulfure de calcium obtenues en faisant bouillir 5 grammes de fleur de soufre dans 1 litre de lait de chaux et filtrant ; la présence du bisulfure était ensuite décelée au moyen d'une solution acide d'acétate de plomb, dans laquelle on immerge pendant cinq à dix minutes un des morceaux de la briquette de ciment, rompue de nouveau en deux parties, après sa sortie de la solution de bisulfure. Les résultats n'ont pas été notablement différents de ceux obtenus avec les solutions alcalines, et je me suis finalement arrêté, pour les expériences courantes, à l'emploi de la solution de monosulfure de sodium à la concentration de 10 0/0.

Les photographies ci-contre donnent la représentation des briquettes de ciment traitées dans les conditions suivantes. Elles ont été immergées dans une solution de bisulfure de calcium :

6. Après une conservation de deux jours dans l'eau froide ;

7. De sept jours dans l'eau froide ;

5. De sept jours dans l'eau chaude.

Enfin quatre d'entre elles avaient été conservées pendant sept jours :

3. Dans une solution de sulfate de magnésie à 7 grammes par litre ;

1. Dans une solution de carbonate d'ammoniaque à la concentration de 10 0/0 ;

4. Dans une solution de sulfate de magnésie et de bicarbonate de potasse à raison de 6 et 2 grammes par litre de chacun de ces sels ;

2. Dans une solution saturée de sulfate de chaux.

Les éprouvettes ont été immergées dans la solution de bisulfure de calcium indiquée plus haut pendant huit jours, puis traitées par le nitrate de plomb ou le nitrate d'argent (1re et 2e bandes d'échantillons).

On peut, de l'examen de ces photographies, tirer quelques conclusions intéressantes : les ciments durcis dans l'eau

Digitized by Google

chaude sont beaucoup plus perméables que ceux qui ont durci à froid ; ce fait doit s'expliquer par la forme différente des cristaux développés pendant le durcissement ; on conçoit que des cristaux en forme de lamelles aplaties pourront obstruer complètement des canaux existant dans la masse, tandis que des cristaux de forme régulière laisseront autour d'eux des passages libres ; cette explication n'est pourtant donnée qu'à titre de simple hypothèse.

Les solutions de carbonate d'ammoniaque et celles de sulfate de chaux ont considérablement diminué la perméabilité de la couche superficielle ; celle de sulfate de magnésie et de bicarbonate de potasse a présenté une action semblable, mais à un moindre degré, et enfin le sulfate de magnésie n'a pas donné, à ce point de vue, de résultats bien différents de ceux de l'eau saturés de chaux dans laquelle avaient été conservées les éprouvettes laissées à froid.

En ce qui concerne la variation de la perméabilité avec la durée du durcissement, on voit, comme on pouvait le prévoir, que cette perméabilité diminue progressivement.

Une fois en possession de cette méthode, il était intéressant de l'appliquer à la comparaison de différentes sortes de produits hydrauliques ; dans ce but, on a pris des briquettes de ciment fabriquées depuis *trois ans* et conservées dans de l'eau de chaux. Le ciment employé pour les confectionner avait été broyé de façon à traverser en totalité un tamis de 4.900 mailles au centimètre carré, et les briquettes avaient été gâchées avec un grand excès d'eau.

Ces briquettes furent immergées pendant *six mois* dans une solution de sulfure de sodium à 10 0/0. Dans ces conditions, le plus grand nombre des chaux et ciments mis en expérience ont été pénétrés jusqu'au centre, c'est-à-dire à une profondeur d'au moins 10 millimètres, puisque la dimension des briquettes était de 20 millimètres. Un très petit nombre seulement n'ont présenté que des pénétrations extrêmement faibles.

Ce tableau comprend des mélanges de chaux et ciments avec des pouzzolanes d'Italie : une variété jaune et une variété grise, que je dois à l'obligeance de M. Rebuffat. Sauf pour le

Digitized by Google

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

mélange avec la chaux grasse, où elles ont été employées à l'état naturel, elles ont été broyées comme les ciments.

Le mélange avec les ciments a été fait à poids égal; pour la chaux, dans la proportion de 4 parties de pouzzolane pour 1 de chaux.

On voit donc que, même avec une proportion d'eau relativement considérable : 50 0/0 et plus, il existe des liants hydrauliques pouvant arriver à former une masse absolument imperméable.

CIMENTS IMMERGÉS DANS LE SULFURE DE SODIUM APRÈS TROIS ANS DE DURCISSEMENT

Nature	Perte à la calcination p. 100 du poids du résidu calciné (eau libre et combinée)	Pénétration du sulfure de sodium dans des cylindres de 20 millimètres.
Portland anglais	63,5	Totale
Portland silico 1/1	61,3	Id.
Grenoble, prise lente	83,6	Id.
Portland Boulogne	56,75	Id.
Ciment de laitier Donjeux	76,1	Id.
— — Vitry	82,5	Id.
1 p. chaux grasse + 4 p. trass	88,4	$5^{mm},0$
Ciment fort indice	44,8	$0^{mm},0$
— —	47,0	$0^{mm},0$
Ciment Vassy médiocre	91,5	Totale
Ciment grappier du Teil	70,0	Id.
Chaux et pouzzolane grise d'Italie	»	$8^{mm},0$
— — jaune	»	$3^{mm},0$
Ciment Dèvres bien cuit; grise	60,0	Totale
— — jaune	56,0	$0^{mm},5$
Ciment Dèvres peu cuit; grise	54,0	$5^{mm},0$
— — jaune	60,0	$0^{mm},8$
Ciment Boulogne, excès argile; grise	51,0	Totale
— — — jaune	55,0	$1^{mm},5$
Ciment Boulogne, excès de chaux; grise	48,0	$0^{mm},5$
— — — jaune	55,0	$3^{mm},0$

Le résultat le plus net de ces recherches préliminaires est l'influence favorable exercée par l'addition de pouzzolanes au ciment; ce résultat est bien d'accord avec les moindres décompositions que les mêmes mortiers ont présentées dans les expériences de décomposition faites à l'eau de mer. Il semble bien que ce facteur de la perméabilité plus ou moins grande des mortiers à la pénétration par diffusion des sels ait une

Digitized by Google

importance au moins aussi grande pour la conservation des mortiers à la mer que la différence des propriétés chimiques des ciments employés.

Note additionnelle. — Dans les études précédentes sur la perméabilité des mortiers, je m'étais préoccupé de rechercher le mécanisme par lequel les sels de magnésie pouvaient pénétrer dans des mortiers généralement beaucoup trop compacts pour que la pénétration par filtration fût possible. Je supposais, en effet, que la pénétration des sels de la mer était indispensable pour provoquer la décomposition à cœur des mortiers, comme on l'observe souvent. Pendant que ces expériences étaient en cours, M. Maynard a signalé un fait très important résultant d'observations faites sur des mortiers à un état plus ou moins avancé de décomposition qui avaient été relevés dans le port de la Rochelle. D'après de nombreuses analyses très concordantes, la disparition progressive de la chaux des mortiers en voie de décomposition ne correspondrait pas, comme on aurait pu le supposer, à une accumulation corrélative de magnésie dans le mortier ; pendant longtemps la décomposition progresse, la chaux s'élimine, sans être remplacée par de la magnésie. L'échange des deux bases ne se fait qu'à la surface du mortier vers laquelle la chaux se transporte par diffusion. Ce n'est qu'après la disparition de la totalité de la chaux libre et même d'une partie de la chaux combinée que la magnésie peut pénétrer dans le mortier.

J'ai vérifié ce fait capital en remplaçant les sels de magnésie de la mer par des sels d'oxydes colorés, chlorure et sulfate de cobalt. La précipitation des sels basiques et des oxydes produits par la chaux des mortiers peut être observée sans aucune équivoque possible, grâce à leur coloration intense. Des briquettes de ciment pur gâchées avec beaucoup d'eau, 50 0/0 et plus de leur poids, furent immergées pendant plusieurs mois dans chacune de ces quatre solutions. Elles se recouvraient d'une couche foncée, verte, bleue ou noire, qui augmentait peu à peu, mais très lentement, d'épaisseur. En cassant en deux les briquettes, il n'a jamais été possible de constater dans les

Digitized by Google

parties saines une pénétration quelconque de la coloration. Les briquettes immergées dans les chlorures sont restées toutes intactes, comme elles le font dans le chlorure de magnésium. Les briquettes immergées dans les solutions des sulfates se sont fendues et altérées avec gonflement comme dans les solutions de sulfate de magnésie ou de sulfate de chaux. Aussitôt une fente ouverte, le liquide coloré y pénétrait et donnait un précipité coloré sur les deux lèvres de la fente, mais jamais dans la masse compacte de la briquette.

Le fait avancé par M. Maynard est donc rigoureusement exact. Il semble même que, dans le cas des chlorures, la couche d'oxychlorure formée soit complètement imperméable et que l'élimination de la chaux s'arrête complètement. Elle ne progresse en tout cas que très lentement, car, après plusieurs mois, on ne constate pas avec l'ongle de variation de dureté bien nette. Au contraire, les briquettes immergées dans les sulfates avaient subi, même dans les parties non fendues, une diminution notable de dureté. Il semble que la croûte formée par les sulfates n'ait pas la même solidité. On la voit par place se détacher. Dans ce cas, en effet, la croûte doit être très complexe et renfermer outre l'oxyde métallique du sulfoaluminate de chaux, dont les propriétés expansives reconnues par M. Candlot suffisent largement pour expliquer la dislocation d'une croûte aussi mince.

Il y a là un fait d'une importance capitale qui confirme une ancienne observation de Vicat que l'on n'avait pas prise suffisamment en considération. Il dit avoir observé que, parfois, dans les mortiers exposés à l'action de la mer, il se forme une croûte superficielle imperméable qui empêche pendant longtemps toute altération de mortier. De telle sorte qu'après bien des années l'analyse de parties du mortier prises à une profondeur de quelques millimètres au-dessous de la croûte superficielle n'indique aucun commencement d'altération.

Cette croûte très mince doit jouer un rôle prépondérant dans la tenue des mortiers à la mer.

Digitized by Google

SUR LE MÉCANISME DE LA DÉSAGRÉGATION DES MORTIERS HYDRAULIQUES[1]

La désagrégation accidentelle des mortiers hydrauliques présente quelques particularités restées jusqu'ici inexpliquées. Les conditions les plus habituelles de cette désagrégation sont, comme on le sait, la présence dans le ciment de chaux ou de magnésie non combinée, la présence dans les eaux ambiantes de sulfates solubles de chaux et de magnésie (eau de mer, eau séléniteuse). L'action de ces agents destructeurs ne se manifeste pas seulement par une perte de cohésion, mais aussi par des fentes, par des gonflements, indices certains du développement de forces internes considérables, corrélatives soit de l'extinction tardive des bases libres, soit de la combinaison des sulfates avec les sels calcaires du ciment. Sans insister pour le moment sur la cause immédiate de ces forces, acceptons leur existence comme un fait; il reste encore, rien que pour expliquer leurs effets, bien des difficultés à résoudre. Voici l'une des plus graves : tandis que l'hydratation de la chaux et de la magnésie ne demande, pour s'achever, que quelques jours au plus, l'action expansive ne se fait parfois sentir qu'après des mois et des années. L'explication de ce retard, et des retards semblables dans la destruction des mortiers à la mer, me semble résulter de deux faits mis en évidence par mes recherches antérieures : la solubilité plus ou moins grande de tous les composés actifs des ciments et la variation de solubilité des corps solides avec la pression qu'ils supportent[2].

1. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 13 mars 1899.
2. Voir la note ci-après sur *la théorie du regel*.

Digitized by Google

La chaux ou la magnésie en s'éteignant, le sulfoaluminate en cristallisant, développent, suivant leur proportion relative, des forces plus ou moins énergiques; envisageons le cas où elles sont insuffisantes pour provoquer une rupture immédiate et n'occasionnent, au premier moment, que des tensions élastiques. Les éléments actifs du ciment ainsi mis en tension voient leur solubilité croître; ils se dissolvent pour recristalliser immédiatement sur place hors de tension. Les déformations élastiques se transforment, par ce mécanisme, en déformations permanentes qui se développent très lentement en raison de la faible solubilité des silicates et aluminates de chaux, mais peuvent se prolonger indéfiniment jusqu'à ce que rupture s'ensuive, à moins que les forces ne viennent auparavant à s'annuler. On voit alors comment les effets mécaniques peuvent ne suivre que de très loin les actions chimiques.

Cette théorie peut être soumise au contrôle de l'expérience : un prisme de mortier, sollicité par une force indéfiniment maintenue, l'action d'un poids par exemple, devra nécessairement, s'il est conservé *humide*, se rompre au bout d'un temps plus ou moins prolongé; conservé à *sec* de façon à rendre impossibles toute dissolution et toute cristallisation, il pourra résister indéfiniment. J'ai fait l'expérience avec le plâtre, composé notablement plus soluble que ceux des mortiers hydrauliques et, par suite, plus facile à étudier.

Les expériences ont porté sur des baguettes de plâtre de 120 centimètres de longueur, d'une section carrée de 10 millimètres de côté. Elles ont toutes été séchées une première fois et un certain nombre d'entre elles mouillées à nouveau avec une solution saturée de sulfate de chaux. L'effort nécessaire pour provoquer leur rupture rapide a été mesuré en les posant sur deux couteaux, distants de 100 millimètres, et les mettant en charge par leur milieu, au moyen d'un vase rempli progressivement d'eau à raison de 1 litre par minute :

Baguette sèche.....	$7^{kg},04$ et $7^{kg},125$: moyenne $7^{kg},08$
Baguette mouillée.....	$3^{kg},57$ et $3^{kg},365$: moyenne $3^{kg},61$

On a mis alors parallèlement en expérience une baguette

Digitized by Google

sèche et une baguette immergée dans une solution de sulfate de chaux en les chargeant de poids moitié de ceux de rupture, soit $3^{kg},54$ pour la baguette sèche et $1^{kg},80$ pour la baguette mouillée. La baguette sèche était encore intacte au bout de deux mois, tandis que la baguette mouillée avait cassé au bout de vingt-quatre heures après avoir pris une flèche permanente de $0^{mm},8$. Une nouvelle expérience a été faite en chargeant une autre baguette mouillée d'un poids égal au quart de celui de rupture immédiate, soit $0^{kg},900$. La rupture s'est encore produite, mais cette fois seulement après quarante-neuf jours. La flèche permanente était de 1 millimètre.

Avec des baguettes de 5 millimètres d'épaisseur et 300 centimètres de longueur, on est arrivé à obtenir avant rupture des flèches permanentes de 30 millimètres.

On est en droit d'admettre, par raison d'analogie, que les choses se passent exactement de la même façon dans les ciments. La seule différence est que la force ne peut être assimilée à un poids constant et varie progressivement en tendant vers zéro. La chaux comprimée devient plus soluble et se dissout passagèrement comme les éléments résistants; ces déplacements inverses des éléments antagonistes tendent à faire disparaître les forces mutuelles qui les sollicitent, et souvent un état d'équilibre définitif sera atteint avant que la rupture ne se produise; faute de quoi tous les mortiers devraient se détruire à la longue, parce qu'il n'y en a pas qui soient, au moment de leur emploi, absolument exempts d'expansifs.

Les expansifs très peu solubles comme la magnésie et le sulfoaluminate de chaux continuent leur activité pendant un temps très long, pouvant atteindre plusieurs années.

Cette action lente de désagrégation ne se produit qu'au contact de l'eau. Dans les mortiers employés à l'air, elle se manifeste surtout après les périodes pluvieuses.

Digitized by Google

SUR LA THÉORIE DU REGEL[1]

L'abaissement, par la pression, du point de fusion de la glace, découvert par J. et W. Thomson, peut, à la rigueur, rendre compte de la plasticité des glaciers; mais il ne peut servir à expliquer leur formation première, c'est-à-dire la transformation de la neige pulvérulente en glace compacte. Au voisinage de la surface, les pressions sont trop faibles et la température trop basse pour qu'une fusion quelconque puisse se produire. Cette théorie se prête encore moins à l'explication d'un phénomène géologique analogue à l'agglomération de la neige, celui de la consolidation progressive des dépôts sédimentaires pulvérulents qui, dans la profondeur du sol, se transforment en calcaires compacts, marbre, grès et schistes.

Les calculs de Thomson reposent, d'ailleurs, sur une hypothèse qui est en contradiction avec la réalité des faits dans les phénomènes envisagés ici. Ils supposent expressément que la glace et l'eau liquide supportent la même pression; il ne peut en être ainsi dans une masse pulvérulente comprimée par son poids et par celui des terrains supérieurs; les intervalles entre les fragments solides supportent nécessairement une pression beaucoup moindre, en raison de la perméabilité de la masse.

Le principe de Carnot peut, sans difficulté, être appliqué à un système semblable dans lequel la pression n'est pas uniforme. En écrivant que la variation de l'énergie utilisable pour une transformation réversible du système est nulle, on arrive à la formule générale d'isodissociation :

$$L\frac{dT}{T} + \sum\left(N\frac{dP}{P}\right) = 0, \tag{1}$$

1. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 11 janvier 1892.

Digitized by Google

qui ne diffère de celle que j'ai donnée antérieurement[1] qu'en ce que le terme unique relatif à la pression uniforme est remplacé par une somme de termes en nombre égal à celui des parties du système qui supportent des pressions différentes :

L est la chaleur latente de réaction à tensions invariables.

N est le travail latent correspondant; son expression est A. P. V. Cette équation donne la relation qui doit exister entre les variations simultanées des pressions et de la température, pour que le système primitivement en équilibre conserve cet état.

Je passerai rapidement en revue les diverses conséquences de cette loi en ce qui concerne la glace. Les unités employées seront : pour les quantités de matières, le poids moléculaire 18 grammes; pour la longueur, le centimètre; pour les pressions, le kilogramme par centimètre carré.

1° **Abaissement du point de fusion de la glace.** — En appelant P la pression de la glace, P′ celle de l'eau liquide qui remplit les interstices, il vient :

$$216dT + 19{,}6dP - 19dP' = 0. \tag{2}$$

En supposant P = P′, on retombe sur la formule de Thomson, qui donne un abaissement du point de fusion de 0°,0075 pour 1 kilogramme de pression. En supposant, au contraire, P′ nul ou tout au moins constant, on trouve un abaissement de 0°,091, soit dix fois plus considérable.

2° **Accroissement de la tension de vapeur.** — En appelant P″ la pression de la vapeur qui remplit les interstices de la glace, il vient, à température constante et au voisinage de 0 :

$$19{,}65dP - 23000\,\frac{dP''}{P''} = 0. \tag{3}$$

La tension de vapeur sera accrue de 1 0/0 de sa valeur par

1. *Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques* (*Ann. des Mines*, 8e série, t. XIII, p. 157).

Les équilibres chimiques (en commun avec M. Mouret) (*Revue générale des Sciences*, mars-avril 1891).

Digitized by Google

chaque augmentation de $11^{kg},6$ supportée par la glace. Cet accroissement de la tension de vapeur est inversement proportionnel au coefficient $23.000 = 840$ T, qui est le même pour toutes les vapeurs et croît comme les températures absolues.

3° **Accroissement du coefficient de solubilité.** — Soient des fragments de glace mouillés avec un liquide capable de les dissoudre : dissolution saline, glycérine, alcool, etc. La solubilité croîtra, avec la pression de la glace, d'une quantité qui peut être calculée au moyen de la relation approchée entre les tensions de vapeur et les coefficients de solubilité :

$$\frac{dP''}{P''} = i\,\frac{dS}{S}, \tag{4}$$

dans laquelle i est l'inverse du rapport du poids moléculaire pris de l'état dissous à l'état gazeux. Rapprochée de l'équation (3), cette relation donne pour la glace :

$$19,65dP - 840iT\,\frac{dS}{S} = 0. \tag{5}$$

En supposant i égal à l'unité, on aurait un accroissement de solubilité de 1 0/0 à 0° pour une augmentation de pression de $11^{kg},6$ par centimètre carré.

On arriverait à des conclusions semblables en supposant les vides remplis de vapeurs ou de liquides avec lesquels l'eau pourrait donner lieu à des phénomènes d'équilibre chimique.

La conséquence pratique de ces formules est que de la glace pulvérulente comprimée, au contact d'un liquide ou d'une vapeur moins comprimée, éprouvera un surcroît de dissolution de fusion ou de vaporisation, qui amènera un état d'équilibre instable de sursaturation, lequel disparaîtra bientôt par la cristallisation de la glace dans les vides; cette dissolution, suivie de recristallisation, continuera à se produire jusqu'au moment où, les vides ayant complètement disparu, il ne restera plus qu'un bloc compact de glace. C'est là un mode de durcissement comparable de tous points à celui que j'ai indiqué pour les ciments. Dans l'un et l'autre cas, un corps solide se trouvant hors d'équilibre, soit en raison de son état chimique,

Digitized by Google

soit en raison de sa compression, donne naissance à une dissolution ou une vapeur sursaturée dont la production passagère rend possible le retour vers l'état d'équilibre.

Tous les raisonnements appliqués ici à la glace sont vrais d'un corps quelconque, et peuvent être invoqués pour expliquer le durcissement, dans le sol et à l'abri de toute évaporation, des bancs de sel gemme, de gypse, de carbonate de chaux, de grès.

J'ai pu très facilement obtenir un durcissement semblable, au laboratoire, en comprimant, à la pression *moyenne* de 200 kilogrammes par centimètre carré, pendant une huitaine de jours, au contact de leur solution saturée, des sels très solubles, NaCl ou Na^2O,AzO^5. On obtient des blocs dont la cassure et l'examen en plaque mince rappellent tout à fait le sel gemme et le marbre blanc. Pour l'azotate de soude comme pour le marbre blanc, les cristaux broyés n'ont conservé aucun de leurs contours rectilignes; ils se sont arrondis et exactement moulés l'un sur l'autre.

La compression à sec, sous la même pression, ne produit pas d'agglomération notable.

Digitized by Google

DÉCOMPOSITION DES CIMENTS A LA MER

La question de la décomposition des ciments à la mer est aujourd'hui une de celles dont l'étude s'impose avec le plus de nécessité. Aucun des produits hydrauliques actuellement employés ne résiste d'une façon suffisante à l'action chimique décomposante de l'eau de mer. On n'arrive à retarder cette décomposition que par l'emploi de mortiers à forts dosages confectionnés avec des produits de choix, c'est-à-dire au prix de dépenses considérables.

Il y a à distinguer, dans la destruction des mortiers à la mer, les causes purement mécaniques et les causes purement chimiques. En pratique, bien entendu, les deux causes agissent simultanément et ajoutent leurs effets. Quand les décompositions chimiques ont ramolli le mortier, il cède évidemment plus facilement au choc des vagues.

Actions mécaniques. — Les actions mécaniques auxquelles sont soumises les maçonneries à la mer résultent avant tout du choc des vagues et des galets entraînés par le mouvement des eaux. En outre, quand il s'agit de blocs isolés, ils arrivent à être soulevés pendant les tempêtes et à être ainsi projetés les uns sur les autres. Il leur est alors fort difficile d'échapper à la rupture complète.

La résistance que le mortier oppose à ces actions destructrices dépend d'abord de sa résistance mécanique propre, telle que les essais usuels de résistance en donnent la mesure. Mais elle dépend peut-être encore dans une plus large mesure de l'adhérence des mortiers aux moellons ou pierres qui

Digitized by Google

entrent dans les maçonneries et les bétons. On a cherché à faire des essais d'adhérence pour apprécier à ce point de vue la qualité des différents liants hydrauliques; mais on n'est pas arrivé à établir un classement différent de celui que donnent les essais de résistance. En effet, la résistance des briquettes de mortier dépend surtout de l'adhérence du ciment aux grains de sable entrant dans la composition du mortier. Et à ce point de vue l'adhérence d'un mortier ne devrait pas différer notablement de sa résistance à la traction. Mais cette adhérence théorique diffère tout à fait de l'adhérence pratique dans les maçonneries, cela pour des raisons multiples. Il faut d'abord tenir compte des malfaçons. Les mortiers ne sont pas toujours appliqués exactement sur toute la surface des pierres. Il y a des solutions de continuité plus ou moins nombreuses. Si le mortier est trop sec et surtout si les pierres ne sont pas mouillées, et presque jamais elles ne le sont, le contact du mortier est mauvais. Une seconde cause d'affaiblissement de l'adhérence non moins importante à prendre en considération est la nature des matériaux employés. On recherche des pierres dures pour avoir plus de résistance et non poreuses pour éviter la pénétration désastreuse de l'eau de mer jusqu'au cœur des maçonneries. Souvent ces pierres dures ont une cassure polie et brillante sur laquelle l'adhérence est très mauvaise. Une troisième cause plus générale encore de la diminution de l'adhérence est que, tous les ciments, pendant leur durcissement à l'air, éprouvent une contraction, et pendant leur durcissement sous l'eau une dilatation qui peut dans les deux cas atteindre 0,2 0/0 pour les pâtes de ciment *pur*. Ces changements de dimensions sont moindres dans le cas des mortiers; mais ils ne sont pas nuls et tendent à arracher le mortier des pierres.

Actions chimiques. — Les destructions d'origine chimique sont encore plus graves, puisque aucun des liants hydrauliques actuellement fabriqués n'y résiste d'une façon complète. Le mécanisme de cette décomposition s'explique assez aisément par les faits résumés dans les notes précédentes.

Digitized by Google

Il y a dans cette décomposition trois facteurs élémentaires à envisager :

1° L'action des sels de magnésie sur les composés des ciments;

2° Les phénomènes de diffusion;

3° Les phénomènes d'expansion dus à l'action des sulfates.

1° *Action des sels de magnésie.* — Les sels de magnésie, sulfate et chlorure, mêlés à du ciment pulvérisé soit anhydre, soit complètement hydraté, décomposent complètement ce dernier. Il se forme du sulfate et du chlorure de calcium en même temps qu'il se précipite de la magnésie. La décomposition est complète, ainsi que Vicat l'avait observé. Mes expériences et celles de M. Deval ont confirmé ce fait. Mais on ne sait pas si la magnésie ainsi précipitée reste libre ou si elle donne des silicates et aluminates de magnésie. De plus, dans le cas où elle le ferait, il n'y aurait rien d'impossible à ce que la formation de ces nouveaux composés, au lieu d'être une cause de destruction, n'amène une nouvelle prise, comme le fait la carbonatation des mortiers, survenue postérieurement à leur premier durcissement. Mais les sels de magnésie ne pénètrent pas en bloc dans le mortier, et l'on n'a jamais affaire aux réactions directes qui se produisent lorsque l'on met du ciment en poudre en suspension dans un excès d'une solution de sel de magnésie. L'expérience de Vicat n'apprend donc rien sur le mécanisme de la décomposition à l'eau de mer des ciments.

2° *Diffusion.* — Comme on l'a indiqué dans une note précédente d'après les travaux de M. Maynard, la première phase de la désagrégation des ciments est la diffusion vers l'extérieur de la chaux libre qui va précipiter vers les surfaces libres les sels de magnésie en donnant une croûte superficielle de magnésie mêlée à d'autres corps également insolubles. Cette diffusion de la chaux a pour effet d'augmenter la porosité du mortier; de diminuer à la fois sa résistance mécanique et sa résistance à la pénétration finale des sels de magnésie. La vitesse de cette élimination de la chaux varie avec un grand nombre de facteurs, qui ont tous une grande influence sur la décomposition finale du mortier.

Digitized by Google

En premier lieu cette diffusion sera naturellement d'autant plus lente qu'il s'agira d'une région du mortier plus éloignée des surfaces de libre accès de l'eau de mer. Outre les surfaces libres de la maçonnerie, l'eau de mer pénètre dans les mortiers par toutes les solutions de continuité résultant de malfaçons, du décollement des mortiers et des pierres, décollement qui se reconnaît dans la rupture des maçonneries à l'enduit blanc recouvrant les surfaces des pierres mises à nu, par les matériaux poreux, briques ou pierres employées, et enfin par des fentes résultant des gonflements dus à la présence des sulfates.

Une seconde cause non moins importante est la nature de la croûte superficielle, sa plus ou moins grande imperméabilité. En général, cette croûte se détruit constamment et se régénère en même temps. Elle renferme, outre la magnésie, des oxychlorures de magnésium, des aluminosulfates de chaux et enfin des carbonates de magnésie et de chaux. Enfin, quand les maçonneries se recouvrent de végétation, les racines des plantes marines s'implantent dans cette croûte et en modifient la structure. On ne possède encore aucune donnée expérimentale au sujet de cet enduit protecteur. On n'a étudié ni sa composition exacte, ni sa régénération, ni sa plus ou moins grande imperméabilité. C'est là une des questions dont l'étude semble présenter le plus d'urgence au point de vue de cette question de la tenue des ciments à la mer.

Une fois la chaux libre ainsi éliminée, la chaux combinée peut encore s'éliminer par le même mécanisme, puisque tous les sels calcaires des ciments se dissocient au contact de l'eau. Mais la teneur en chaux de la dissolution correspondant à cet état d'équilibre est très faible, de $0^{gr},02$ par litre, pour le silicate. La décomposition ne pourrait ainsi se produire qu'avec une lenteur extrême, et il est probable qu'à partir de ce moment les sels de magnésie commencent à pénétrer dans la masse du mortier. Mais on manque d'expériences précises sur ce sujet, qui est encore tout neuf.

Le gonflement avec fentes est le mode de décomposition des mortiers à la mer, et qui frappe le plus les yeux, et auquel on a

Digitized by Google

pour ce motif accordé la plus grande importance. Dans les essais de laboratoire sur des briquettes de mortiers exposés librement au milieu de solutions salines, c'est évidemment le facteur le plus important de la rapidité de décomposition. Mais, dans les maçonneries où les mortiers sont emprisonnés dans des joints, ces gonflements ne peuvent plus, sauf sur les parements libres, se produire librement, et leur rôle semble être considérablement réduit. C'est au moins ce qui résulterait des observations de M. Maynard.

Ces gonflements sont dus uniquement à la présence de sulfate dans l'eau de la mer. Le chlorure de magnésium n'occasionne jamais seul de semblables gonflements, tandis que tous les sulfates y compris le sulfate de chaux se comportent exactement comme le sulfate de magnésie. L'eau de mer a une action bien plus atténuée que celle des sulfates purs. La présence des chlorures atténue très notablement l'action du sulfate de magnésie, soit en transformant partiellement celui-ci en chlorure de magnésium dans le cas du chlorure de sodium, soit en augmentant dans les autres cas l'imperméabilité de la croûte protectrice.

La présence d'alumine est un facteur non moins essentiel de ces gonflements. L'aluminate de chaux pur donne des gonflements énormes et très rapides, tandis que les silicates de chaux ne donnent rien de semblable. Les mêmes différences s'observent en étudiant les produits industriels. Ainsi les chaux et ciments du Teil ne donnent que très rarement lieu à des gonflements, tandis que tous les ciments portlands ordinaires bien plus alumineux le font après un temps plus ou moins long.

Enfin l'excès de chaux est un facteur encore assez important de ces gonflements. L'aluminate tricalcique donne très rapidement des gonflements énormes. L'aluminate dicalcique en donne seulement de bien moindre importance et beaucoup plus lentement. Les ciments industriels semblent pouvoir être amenés à ne plus donner que des gonflements très faibles ou tout au moins très lents, en augmentant leur indice ou en les mêlant pour l'emploi avec des pouzzolanes qui se combinent

Digitized by Google

à la chaux libre. Il est vrai que l'emploi des pouzzolanes a en même temps pour effet de diminuer la perméabilité à la diffusion et la proportion de chaux libre, susceptible de se diffuser, de telle sorte que le meilleur résultat obtenu peut tenir en partie à ces circonstances plutôt qu'à une action différente des sulfates.

Tous ces faits concordent évidemment avec la formation du sulfoaluminate de chaux de M. Candlot. Il n'y a pas lieu de revenir sur ce point. On a parfois nié l'intervention réelle de ce corps, à cause de l'impossibilité de reconnaître sa présence en quantité notable dans les mortiers en décomposition. Son existence est facile à reconnaître par l'insolubilité du sulfate de chaux engagé dans cette combinaison. Si l'on n'en trouve que de faibles quantités, même dans des mortiers dont la décomposition est déjà très avancée, cela tient à ce que ce corps n'existe que dans la couche superficielle très mince, dont l'existence a été signalée plus haut. Il ne pénètre pas vers l'intérieur, ou il ne le fait que lentement par suite de l'imperméabilité relative de cette croûte, et vers l'extérieur il est bientôt décomposé par les sels de magnésie de l'eau de la mer.

Dans ces conditions, le mécanisme du gonflement des mortiers semble assez difficile à expliquer. On a bien montré qu'un mortier soumis, étant humide, à un effort continu, finit par céder. On a établi de plus que la formation du sulfoaluminate de chaux au milieu d'un mortier, telle qu'on l'obtient en gâchant du ciment avec du plâtre, suffit pour développer par un mécanisme inconnu d'ailleurs des efforts suffisants pour cet effet. Il n'en résulte pas nécessairement qu'une couche mince de sulfoaluminate de chaux puisse produire le même effet.

Quand on suit de près les phénomènes qui se passent avec un morceau de ciment immergé dans une solution de sulfate de magnésie, on observe bientôt la formation d'une croûte blanche de la nature complexe précédemment indiquée. Elle n'a tout d'abord aucune adhérence et semble se former en quelque sorte extérieurement à la briquette. Puis elle prend de la dureté, adhère au ciment en pénétrant d'une quantité très faible dans sa couche superficielle au fur et à mesure de

Digitized by Google

l'élimination de la chaux. On voit alors souvent de grosses cloques se former dans cette croûte qui se soulève et tombe par écaille. Elle s'est gonflée et par ce fait détachée. Mais elle finit par adhérer de plus en plus fortement au ciment, et, à partir d'un certain moment, l'adhérence est telle qu'elle entraîne par son gonflement le ciment et le fait fendre. Tout se passe comme si on avait collé énergiquement à la surface du ciment une feuille de caoutchouc comprimée dont l'effort d'extension finirait soit par la décoller du ciment, soit par entraîner la rupture de ce dernier.

Une expérience très simple donne la démonstration de ce mode d'action de la croûte superficielle renfermant du sulfo-aluminate. Pensant activer la décomposition des ciments en enlevant tous les jours cette croûte, j'ai mis parallèlement dans des solutions de sulfate de cuivre et de sulfate de cobalt des fragments des mêmes briquettes de ciment. Les unes ont été laissées tranquilles, les autres ont tous les jours été débarrassées de leur croûte dans les premiers temps par le frottement d'une brosse douce et plus tard, quand cela fut devenu nécessaire, en les grattant avec un couteau. Il semblait que la décomposition dût marcher plus vite dans le cas où on empêchait la croûte protectrice de subsister. La dureté des briquettes a peut-être en effet diminué plus rapidement par le fait de la diffusion de la chaux. Mais, au bout de trois mois, on ne voyait pas encore une seule amorce de fentes, tandis que les briquettes laissées tranquilles dans les mêmes solutions étaient toutes fendues et contournées.

Ce fait montre combien la décomposition des ciments à la mer est un phénomène complexe, et l'on s'explique pourquoi, malgré des études déjà si nombreuses, nos connaissances à ce sujet sont encore aussi peu avancées.

Les résultats déjà acquis peuvent donner quelques indications utiles au sujet de la direction dans laquelle il faut chercher des méthodes d'essais pour reconnaître la façon de se comporter des différents liants hydrauliques sous l'action de l'eau de mer.

Toutes les tentatives faites jusqu'ici en cherchant à obser-

Digitized by Google

ver directement la décomposition elle-même, soit par l'inspection des fentes et déformations de galettes, soit par la mesure de chutes de résistances, de briquettes, de mortier, n'ont abouti à rien, et elles ne peuvent mieux aboutir. D'après le mécanisme même de cette décomposition, diffusion lente de la chaux, déformation lente sous l'action prolongée du sulfoaluminate de chaux, il est évident que la décomposition à la mer prise dans son ensemble doit être très lente. Il est donc impossible de réaliser des essais, dont la qualité essentielle est la rapidité, par l'observation directe d'un phénomène dont le temps est le facteur dominant. On pourrait se proposer d'activer ces phénomènes par l'élévation de température. Les quelques essais que j'ai faits dans ce sens ont échoué, et il n'y a rien là qui doive surprendre. Il semble plutôt que l'élévation de la température vers 40° ralentisse et peut-être même empêche les gonflements. Cela serait du reste bien d'accord avec ce fait que le sulfoaluminate de chaux ne peut exister au-dessus de 48°. Une méthode bonne dans le cas de l'hydrate de chaux, corps stable jusqu'à 450°, peut très bien échouer dans un cas tout différent.

Il semble que la solution du problème sera plus facilement obtenue en mesurant quelques-uns des facteurs élémentaires les plus importants de cette décomposition, par exemple la proportion de *chaux libre* existant dans le ciment après durcissement, la *perméabilité* à la diffusion à la même époque et le *gonflement* que les mêmes briquettes donnent, quand, après leur durcissement complet, on vient à les broyer, les mêler avec du sulfate de chaux et confectionner des briquettes avec ce mélange faiblement humecté et fortement comprimé. Celles-ci prennent souvent en quelques jours des allongements de plus de 20 0/0. Mais, pour que ces mesures soient possibles d'une façon utile à vingt-huit jours, il faut qu'à ce moment l'hydratation du ciment soit complète. Ce résultat semble pouvoir être atteint si on le pulvérise assez finement pour lui faire traverser en totalité le tamis de cinq mille mailles au centimètre carré et si en outre on le gâche avec une quantité suffisante d'eau, au moins 50 0/0 de son poids.

Digitized by Google

Si ces méthodes ne peuvent pas dès à présent être considérées comme donnant des indications certaines sur la tenue à la mer des différents liants hydrauliques, il n'en est pas moins certain qu'elles établissent entre eux une différenciation très importante et toute différente de celle que donnent les essais usuels. Il serait donc très intéressant de mener ces essais parallèlement à des observations à longue échéance de décomposition de mortiers à la mer pour décider si les corrélations entrevues entre ces propriétés et la tenue à la mer sont bien réelles.

Digitized by Google

DE LA DÉSHYDRATATION DU GYPSE

D'APRÈS M. VAN'T HOFF

Dans mes recherches sur la déshydratation du gypse, je n'étais pas arrivé à déterminer la tension d'efflorescence précise de ce sel. J'avais reconnu que, à température fixe, la tension continuait à croître pendant des heures et des jours sans paraître tendre vers une limite fixe. La même difficulté existe dans l'étude de l'efflorescence de tous les sels, quoiqu'en général à un degré moindre. Cela tient aux résistances passives qui ralentissent et même arrêtent complètement un si grand nombre de réactions chimiques. Dans le cas de corps solides, ces résistances sont en général particulièrement développées, parce que la réaction exige souvent la désagrégation mécanique du corps qui tombe en poudre, et cette désagrégation ne peut être obtenue qu'aux dépens d'une certaine dépense de travail. Or la caractéristique d'une réaction équilibrée est de ne développer aucune quantité de travail; elle ne peut donc s'accomplir en produisant le travail nécessaire qu'en dehors de ses conditions normales d'équilibre.

Mais, de même que, en graissant dans les machines les surfaces frottantes, on atténue les frottements et on rend possibles les déplacements équilibrés, on peut en chimie par des actions de présence convenables atténuer les résistances semblables. Dans le cas des sels en particulier, le contact d'un dissolvant qui permet les transformations sans dépense de travail hâte considérablement l'établissement de l'équilibre. C'est ainsi que le sulfate de cuivre, dont l'efflorescence est également très lente à s'effectuer, atteint très rapidement sa limite quand les cristaux sont humectés d'une trace d'acide sulfurique, ainsi que l'a signalé M. Baubigny.

Digitized by Google

C'est un procédé semblable que M. Vant'Hoff a employé pour déterminer les tensions d'efflorescence du gypse. Il a opéré au contact de solutions de chlorure de magnésium de concentration variable et cherché à quelle température le gypse se déshydratait en présence de chacune d'elles.

Cette étude de l'efflorescence du gypse présente encore une autre difficulté dont pendant longtemps on ne s'est pas méfié dans les études sur l'efflorescence et dont l'importance a pour la première fois été mise en évidence par les travaux de W. Gibbs relatifs à la *loi des phases*. Pour qu'un système formé de deux constituants sel et eau ait, à température donnée, une tension fixe de vapeur, il faut qu'il y ait trois phases en présence et que chacune de ces phases reste invariable de nature. Si une des phases vient à changer, la tension change en même temps. C'est-à-dire que, dans le cas actuel, il doit, outre le gypse, la vapeur d'eau, y avoir en présence une troisième phase qui pourra être le sulfate semi-hydraté, le plâtre déshydraté ou l'anhydrite. Ces deux dernières phases constituent des variétés allotropiques du sulfate de chaux anhydre. Le gypse aura donc trois tensions d'efflorescence différentes, suivant qu'il sera en présence de l'une ou l'autre des variétés du sulfate de chaux moins hydraté que lui.

Voici le tableau de quelques-uns des résultats obtenus par M. Van'tHoff : la première colonne donne les températures, la seconde les tensions correspondantes de vapeur de l'eau pure destinée à servir de termes de comparaison, et les trois dernières la tension d'efflorescence du gypse en présence soit du sel semi-hydraté, soit du plâtre anhydre, soit de l'anhydrite :

Température	H^2O	Sel à 1/2 H^2O	Plâtre	Anhydrite
0°	4mm,6	1mm,2	»	»
20	17 4	6 2	10,7	12,2
40	54 9	26 3	34	45,4
60	149	91 4	108	143
80	355	272	314	»
100	760	711	»	»

Digitized by Google

On remarquera que, comme dans tous les cas semblables, la tension de vapeur du sel hydraté, d'abord bien inférieure à celle de l'eau, croît plus vite et tend à la dépasser. Quand elle lui devient égale ou plutôt égale à celle de la solution saturée du sel, celui-ci se déshydrate au contact de l'eau. C'est là un fait bien connu pour le sulfate de soude, qui se déshydrate ainsi à 32° au contact de ses solutions. M. Van't Hoff a déterminé les températures auxquelles le gypse se déshydratait ainsi. Voici les chiffres trouvés correspondant aux trois variétés du sulfate de chaux moins hydraté qui peuvent prendre naissance les unes ou les autres suivant les cas :

Point de transformation.....	107°	89°	66°

Le point de 107° correspondant à la formation du sel à une demi-molécule d'eau est donc bien inférieur à celui que j'avais observé dans mes anciennes expériences, faute d'avoir attendu le temps nécessaire pour arriver au véritable état d'équilibre.

En présence de solutions salines qui abaissent la tension de vapeur de l'eau, le point de transformation s'abaisse aussi. Voici les résultats relatifs à la formation du sel semi-hydraté :

Solutions	Températures	Pressions
Eau pure.....	107	970mm
Eau de mer à 3,5 0/0 de sel.....	105	887
Solution de NaCl à 20 0/0.....	93,3	500
— saturée de NaCl.....	77,1	230
— de $CaCl^2$ à 15 0/0.....	100	712
— saturée de $CaCl^2$.....	17	5

Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES

Pages.

PRÉFACE DE LA SECONDE ÉDITION III
INTRODUCTION 1

PREMIÈRE PARTIE

Plâtre

Historique 3
Cuisson du plâtre 4
Prise du plâtre 9
Phénomènes chimiques d'hydratation 10
Phénomènes physiques de cristallisation 11
Phénomènes mécaniques de durcissement 17

DEUXIÈME PARTIE

Ciment de baryte

Étude synthétique des silicates de baryte 21
Ciment de baryte 26

TROISIÈME PARTIE

Mortiers calcaires

I. *Mortiers aériens* 29
Cuisson de la chaux 30
II. *Mortiers hydrauliques* 34
Classification 34
Historique 35
Étude synthétique des sels calcaires 42
Chaux 42
Silicates de chaux 44
Aluminates de chaux 55
Ferrites de chaux 60
Étude microchimique des ciments 63
Ciments anhydres 64
Ciments hydratés 71

Digitized by Google

Pages.
Fabrication et emploi des ciments 75
Composition et cuisson 75
Prise et durcissement 86
Causes de destruction des mortiers hydrauliques 96
Procédés d'essais 103

QUATRIÈME PARTIE

Notes complémentaires de la seconde édition

I. — Sur la constitution, la température de cuisson et l'analyse chimique des ciments 111
II. — Extinction et silotage des chaux et ciments 121
III. — Sur l'essai à chaud des produits hydrauliques 133
IV. — De la magnésie dans le ciment portland, d'après les travaux de l'association des fabricants de ciment allemands 142
V. — Action du chlorure de calcium et du sulfate de chaux sur les ciments, d'après les travaux de M. Candlot 151
VI. — Sur les changements de volume qui accompagnent le durcissement des ciments 163
VII. — Sur la perméabilité par diffusion des mortiers 168
VIII. — Sur le mécanisme de la désagrégation des mortiers hydrauliques 176
IX. — Décomposition des ciments à la mer 183
X. — De la déshydratation du gypse, d'après Van't Hof 192

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Tours, imp. Deslis Frères, 6, rue Gambetta.

Digitized by Google

Digitized by Google

Commission des méthodes d'essai des matériaux de construction. Deuxième session.

T. I. — Documents généraux. 1 vol. in-4° de 86 pages avec fig..... 3 fr.
T. II. — Rapports particuliers. Métaux. 1 vol. in-4° de 351 pages, avec nombr. fig. et 46 planches hors texte..... 25 fr.
T. III. — Rapports particuliers. — Autres matériaux. 1 vol. in-4° de 253 pages, avec nombr. fig..... 17 fr.
Prix des trois volumes ensemble..... 40 fr.

Communications présentées devant le Congrès international des méthodes d'essai des matériaux de construction, tenu à Paris du 9 au 16 juillet 1900.

T. I. — Etudes générales. Grand in-4° de 536 pages avec nombr. fig. et 14 planches hors texte..... 25 fr.
T. II. — *Première partie.* — Métaux. Grand in-4° de 350 pages avec nombr. fig. et 6 planches hors texte..... 18 fr.
T. II. — *Deuxième partie.* — Matériaux autres que les métaux. Grand in-4° de 210 pages avec nombr. fig. et 6 planches hors texte..... 12 fr.
Liste des membres et procès-verbaux des séances du Congrès. In-4° de 200 pages..... 10 fr.
Les quatre volumes ensemble..... 60 fr.

Procédés et matériaux de construction, par A. Debauve, ingénieur en chef des Ponts et Chaussées. — Nouveau tirage. 4 vol. grand in-8° avec nombreuses figures et 165 planches..... 100 fr.

T. I. Sondages, terrassements, dragages. Grand in-8° et atlas..... 25 »
II. Fondations. Grand in-8° et atlas..... 35 »
III. Matériaux de construction. Grand in-8° et atlas..... 35 »
IV. Outillage et organisation des chantiers. Grand in-8° et atlas... 30 »

La construction en ciment armé. Théories et systèmes divers, applications générales, par C. Berger, architecte, et V. Guillerme, ingénieur civil, préface de E. Candlot. In-8° 25 × 15 de 800 pages avec 500 figures et atlas in-4° 31 × 24 de 49 planches. Broché..... 40 fr.

Étude des chaux et ciments. Généralités sur le ciment armé. Étude générale des phénomènes de déformation : Traction, compression, flexion, planchers, poutres. Méthode de calcul des pièces en béton armé. Généralités sur les applications principales du ciment armé. Méthodes et procédés divers. Systèmes Coignet, Hennebique, Matrai, Bonna, Pavin de Lafarge, Piketty, Boussiron, Métal déployé, Giros et Loucheur, Société des travaux en ciment de la plaine Saint-Denis, Sainte-Amsterdamoise, Demay frères, Coularou, Dégon, Ciments de la Porte de France, Ciments de Crèches, Bordenave, Cottancin, Canovetti, Walzer-Gérard, Melan, Koenen, Wayss, Wünsck, Luipold, De Vallière, Münch, etc., etc.

Aide-mémoire des Ingénieurs, des Architectes, etc.

Partie théorique ou Introduction à la science de l'ingénieur. — *Partie pratique :* Formules, tables, renseignements usuels, par Claudel, ingénieur civil.

Partie théorique. — (7e édition). 1 fort vol. in-8° de 1.200 pages avec figures et planches..... 19 fr.
Partie pratique. — (10e édition). 2 forts vol. in-8° de 2.100 pages, avec figures et planches..... 30 fr.

La première édition des *Formules-tables* a paru en 1846; c'était le premier ouvrage de ce genre, et son succès ne tarda pas à répondre aux espérances de son auteur.

Aujourd'hui, après une période de cinquante années, pendant laquelle l'ouvrage a eu neuf éditions, cet *Aide-Mémoire* est encore, malgré les nombreux essais similaires, celui que l'on consulte avec le plus de confiance et de fruit. Cette réputation sans précédent est due à la concision et à la conscience avec lesquelles il a été établi dès le début.

La neuvième édition étant épuisée, les éditeurs ont résolu d'en opérer une refonte complète et en ont chargé M. L. Barré, ancien élève et collaborateur de J. Claudel.

Le travail de M. Barré n'a pas consisté seulement à relire les épreuves, mais surtout à reviser tous les chapitres et à les augmenter autant que possible, notamment la résistance des matériaux. — Une section entière : l'électricité, a été ajoutée. — La métallurgie a fait également l'objet d'un chapitre nouveau. Les chapitres relatifs à l'éclairage, aux distributions d'eaux, aux chaudières, machines à vapeur, tramways, au pavage, etc., ont été considérablement augmentés. M. Barré s'est particulièrement étendu sur l'emploi du métal dans la construction. Enfin de nombreuses figures nouvelles ont complété ou remplacé les anciennes.

Tours, imp. Deslis Frères, 6, rue Gambetta.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

LYD 02919.

TA434
L39

129911

Digitized by Google

Digitized by Google

LYD 02919.

TA434
L39

129911

Digitized by Google

Digitized by Google